

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



***Preparação e Teste de Eléctrodos Bifuncionais de
Oxigénio para Células de Combustível
Regenerativas***

Cybelle Palma de Oliveira Soares

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA
Especialização em Química Tecnológica

2012

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



***Preparação e Teste de Eléctrodos Bifuncionais de
Oxigénio para Células de Combustível
Regenerativas***

Cybelle Palma de Oliveira Soares

MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

Especialização em Química Tecnológica

Dissertação orientada pela Professora Doutora Maria Isabel da Silva Pereira

2012

*“Ao meu pai, quem me ensinou que o conhecimento é o bem mais precioso que
podemos conquistar.”*

Saudades eternas.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por me fortalecer e capacitar dia após dia para a realização deste trabalho. Sem a força que vem Dele eu seria incapaz de vencer os desafios que foram surgindo a meio do caminho. Obrigada Senhor.

Deixo aqui um agradecimento em especial à minha orientadora, a Doutora Maria Isabel Pereira, por ser uma pessoa maravilhosa e com a qual pude contar sempre que foi necessário. O estágio aqui realizado tornou-se uma experiência inesquecível. Obrigada professora, tê-la como orientadora foi um presente de Deus! Peço a Deus que lhe retribua todo o bem que a professora me fez.

Agradeço também às professoras Doutoradas Maria de Deus Carvalho, Maria Helena Mendonça, Anabela Boavida e Maria Estrela de Melo Jorge pelas discussões científicas e bons momentos de descontração proporcionados no laboratório. Deixo ainda um agradecimento especial à Doutora Anabela Boavida pela aquisição das imagens de microscopia óptica. Obrigada professoras.

Agradeço também aos parceiros de projecto do LNEG pela preparação dos eléctrodos sobre papel de carbono, em especial à Doutora Carmem Myreia e à Raquel Silva.

Não poderia deixar de agradecer à minha filha, Allana, e à minha família por serem a grande motivação do meu crescimento e me fazerem ter sempre a vontade de ir mais longe apenas para proporcionar uma vida melhor a vocês. Um agradecimento especial ao meu marido, Thiago, por acreditar na minha capacidade e por todo o incentivo para que mais um sonho meu se realizasse. Obrigada por me fazerem sentir tão amada e feliz.

Gostaria de agradecer também aos meus preciosos colegas de laboratório, Tânia Frade, António Reis, Beatriz Barrocas e Daniel Siopa, adoro-vos e sem vocês o meu trabalho nunca seria tão divertido! À Tânia um agradecimento especial por toda a ajuda e suporte informático! Muito obrigada pessoal!

Agradeço também às minhas colegas de Mestrado em Química Tecnológica, Andreia Costa, Andreia Videira, Sofia Mendo e Edna Moreira pelos momentos tão bons

passados juntas no decorrer do curso. Cada uma seguirá o seu caminho, mas os momentos de descontração e desespero com os trabalhos ficarão guardados para sempre em meu coração. Obrigada meninas!

Agradeço à FCT o apoio financeiro através da atribuição de uma bolsa de investigação concedida durante a realização deste trabalho inserida no âmbito do projecto PTDC/CTM/102545/2008.

Finalmente gostaria de agradecer a cada um que directa ou indirectamente contribuiu para que toda a experiência vivida cá em Portugal nesta Faculdade se tornasse uma experiência verdadeiramente inesquecível e de grande aprendizado. Levo-vos a todos para o Brasil no coração, juntinho com o pastel de Belém e as maravilhosas castanhas portuguesas! Obrigada a todos!

Resumo

No desenvolvimento deste trabalho foram caracterizados eléctrodos, utilizando como electrocatalisador o óxido do tipo perovskite LaNiO_3 , sintetizado através de uma técnica de autocombustão. Também foi testada, como electrocatalisador, uma mistura do óxido LaNiO_3 e 5% em massa de nanopartículas de Pt-Ru dispersas em carbono. Como substrato utilizou-se espuma de níquel e papel de carbono.

O pó foi caracterizado por DRX de pós, SEM e BET. A fase cristalina LaNiO_3 foi sintetizada com sucesso. As imagens de SEM mostraram que o pó preparado apresenta-se compacto e aglomerado sendo visíveis partículas esféricas e placas. Os estudos de BET para o LaNiO_3 , $\text{LaNiO}_3 + \text{Pt-Ru}$ e $\text{LaNiO}_3 + \text{C}$ revelaram que as áreas superficiais são 10,7; 6,9 e 11,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Os eléctrodos foram preparados através da técnica de *brush painting* e foram caracterizados morfologicamente através de técnicas de microscopia: MO, SEM e AFM. As imagens mostraram que filme fino do catalisador possui uma superfície homogénea e compacta apresentando alguma rugosidade.

A caracterização electroquímica foi feita através de medidas de potencial em circuito aberto e voltametria cíclica. Foi possível determinar que o par redox envolvido nos processos que ocorrem na interface eléctrodo/KOH 1M é $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. A determinação dos factores de rugosidade e de morfologia mostrou que os eléctrodos possuem elevada rugosidade e baixa porosidade, o que está de acordo com o observado por MO, SEM e AFM.

O estudo da variação dos factores de rugosidade e morfologia com a carga de óxidos nos eléctrodos mostram que este parâmetro tem elevada influência nos factores de rugosidade e que o factor de morfologia é pouco afectado.

A avaliação da actividade catalítica dos eléctrodos, para a reacção de libertação de O_2 , foi feita através do registo de curvas de polarização em estado estacionário, de onde foram retirados os parâmetros cinéticos. Para o declive de Tafel foi obtido o valor de $46 \pm 1 \text{ mV}$. Estes resultados revelam boa actividade catalítica dos eléctrodos para esta reacção. A adição de nanopartículas de Pt-Ru dispersas em carbono provocou um

aumento nas densidades de corrente para a reacção de libertação de O_2 . Para os eléctrodos preparados em papel de carbono foi obtido o valor de 81 ± 1 mV para o declive de Tafel, o que indica eléctrodos menos activos.

A actividade catalítica dos eléctrodos do óxido $LaNiO_3$ para a reacção de redução de O_2 foi avaliada através de voltametria linear. Os resultados obtidos demonstraram que os eléctrodos apresentam boa actividade catalítica para a RRO.

Foi possível concluir que os eléctrodos preparados com o óxido $LaNiO_3$ possuem boa actividade catalítica tanto para a para a reacção de libertação de oxigénio quanto para reacção de redução de O_2 mostrando-se potenciais candidatos para eléctrodos bifuncionais de oxigénio para as células de combustível regenerativas.

Palavras-chave

Óxidos do tipo perovskite, eléctrodos de oxigénio bifuncionais, nanopartículas de Pt-Ru, espuma de níquel, papel de carbono.

Abstract

In this work LaNiO_3 perovskite-type oxide electrodes were prepared and characterized. The powders were synthesized by a technique of self-combustion. A mixture of LaNiO_3 and 5% wt Pt-Ru nanoparticles dispersed on carbon was also tested as electrocatalyst. Nickel foam and carbon paper were used as substrate. The effect of oxide loading on the electrodes was also studied and showed that the roughness factor is depending on the oxide loading while the morphology factor is less affected.

The powder was characterized by XRD, SEM and BET techniques. The desired crystalline phase was successfully synthesized. SEM images showed a compact and agglomerate powder, with spherical and plates-shaped particles. The BET studies showed a powder with high surface area, values of 10,7; 6,9 e 11,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ were obtained for LaNiO_3 , $\text{LaNiO}_3 + \text{Pt-Ru}$ e $\text{LaNiO}_3 + \text{C}$ respectively.

The electrodes were prepared by brush painting and characterized by morphological and electrochemical techniques. Morphological analysis showed a rough film of the catalyst with a uniform and compact surface. Electrochemical characterization indicated $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ as the redox pair involved in the processes that occurs at the electrodes interface. Roughness and morphological factor analysis showed high surface area electrochemically active and low porosity electrodes.

The catalytic activity for the oxygen evolution reaction was evaluated by kinetics studies. The Ni/LaNiO_3 electrodes showed a Tafel slope of 46 ± 1 mV for oxygen evolution reaction, and these results indicate good catalytic activity for this reaction. The addition of Pt-Ru nanoparticles increased the current densities of these electrodes. The electrodes prepared on carbon paper were less active, showing a Tafel slope of 81 ± 1 mV.

Concerning oxygen reduction reaction, both type of electrodes showed high current densities, demonstrating good catalytic activity for this reaction, namely PC/ LaNiO_3 .

It can be conclude that the electrodes prepared showed good catalytical activity for both oxygen reduction and evolution reactions, proving to be potential candidates as oxygen bifunctional electrodes for regenerative fuel cells.

Keywords

Perovskite type oxides, bifunctional oxygen electrodes, carbon paper, nickel foam, Pt-Ru nanoparticles.

Artigos Publicados

- ❖ C.O.Soares, M.D.Carvalho, M.E.Melo Jorge, A.Gomes, R.A.Silva, C.M.Rangel, M.I. da Silva Pereira, ***“High surface area LaNiO₃ electrodes for oxygen electrocatalysis in alkaline media”***, Journal of Applied Electrochemistry, 2012, 42 (5), 325-332.
- ❖ C. O. Soares, M.D. Carvalho, M.E. Melo Jorge, A. Gomes, R.A. Silva, C.M. Rangel, M.I. da Silva Pereira, ***“Improving Electrocatalytic Activity of LaNiO₃ Films by Deposition on Foam Nickel Substrates”***, Portugaliae Electrochimica Acta, 2011, 29 (5), 335-342.

Comunicações

- ❖ Participação no ***XII Iberian Meeting of Electrochemistry & XVI Meeting of the Portuguese Electrochemical Society***, Lisboa – Portugal, 8-11 de Setembro de 2010. Comunicação em poster com o título: ***“Optimização de actividade electrocatalítica de filmes de LaNiO₃ depositados em substratos de espuma de níquel.”***
- ❖ Participação no ***61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry***, Nice – França, 26 de Setembro a 01 de Outubro de 2010. Comunicação em poster com o título: ***“High surface area LaNiO₃ electrodes for oxygen electrocatalysis in alkaline media.”***

- ❖ Participação no *Ciência QB – 1º Encontro dos Alunos do DQB – FCUL*, Lisboa – Portugal, 7 de Junho de 2011. Comunicação em poster com o título: **“Materiais de eléctrodos para células de combustível.”**

- ❖ Participação no *XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química e XIII Encontro Ibérico de Electroquímica*, Murcia – Espanha, 6-9 de Setembro de 2011. Comunicação em poster com o título: **“Efeito da substituição parcial de Ni por Cu no comportamento electroquímico dos eléctrodos do óxido LaNiO₃.”**

- ❖ Participação no *XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química e XIII Encontro Ibérico de Electroquímica*, Murcia – Espanha, 6-9 de Setembro de 2011. Comunicação oral com o título: **“Improvement of the electrocatalytical activity of LaNiO₃ by the addition of Pt-Ru nanoparticles.”**

- ❖ Participação no *Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium HYPHOTHESIS IX Hydrogen Systems and Materials for Sustainability*, San José – Costa Rica, 12 a 15 de Dezembro de 2011. Comunicação oral com o título: **“Effect of the oxide loading on the surface characteristics of LaNiO₃ oxide coated electrodes.”**

- ❖ Participação no *XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Electroquímica – SIBAE 2012* – Fortaleza, Ceará, Brasil, 25 a 30 de Março de 2012. Comunicação oral com o título: **“Eléctrodos de LaNiO₃ modificados para a reacção de libertação de oxigénio.”**

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Palavras-chave	v
Abstract.....	vi
Keywords.....	vii
Artigos Publicados.....	viii
Comunicações.....	viii
Índice	xi
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xxiv
Lista de Abreviaturas e Siglas	xxvii
1. Introdução.....	3
1.1.Breve Histórico das Células de Combustível	4
1.2.Células de Combustível Regenerativas	8
1.2.1.Princípios de Funcionamento das Células de Combustível.....	10
1.2.2.Princípios de Funcionamento dos Electrolisadores	14
1.3. Eléctrodos Bifuncionais de O ₂	16
1.3. Óxidos do Tipo Perovskite Como Materiais de Eléctrodo	21
	xi

1.4. Metodologia de Preparação do Catalisador	23
1.5. Metodologia de Preparação dos Eléctrodos.....	24
1.6. Interface Óxido/Solução Electrolítica	25
1.7. Reacções de Eléctrodo.....	29
1.7.1. Aspectos Gerais	29
1.7.2. Cinética dos Processos de Eléctrodo	32
1.7.3. Queda Óhmica: Sua Eliminação.....	35
2. Procedimento Experimental	41
2.1. Materiais e métodos.....	41
2.1.1. Reagentes.....	41
2.1.2. Preparação do catalisador	42
2.1.3. Preparação dos eléctrodos	43
2.1.4. Estudos Electroquímicos	44
3. Técnicas de Caracterização	49
3.1. Caracterização Estrutural e Morfológica.....	49
3.1.1. Difracção de Raios-X de Pós.....	49
3.1.2. Microscopia Óptica.....	52
3.1.3. Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energias	53

3.1.4. Microscopia de Força Atómica.....	55
3.1.5. Isotérmicas de Adsorção de Azoto (BET).....	56
3.2. Técnicas Electroquímicas	57
3.2.1. Medidas de potencial em circuito aberto.....	57
3.2.2. Técnicas voltamétricas	58
4. Caracterização do Óxido LaNiO ₃	67
4.1. Difracção de Raios-X de Pós.....	67
4.2. Microscopia Electrónica de Varrimento.....	70
4.2. Isotérmicas de Adsorção de Azoto (BET).....	71
5. Caracterização dos Eléctrodos Ni/LaNiO ₃	75
5.1.Caracterização morfológica.....	75
5.1.1. Microscopia Óptica.....	75
5.1.2. Microscopia Electrónica de Varrimento.....	75
5.1.3. Microscopia de Força Atómica.....	76
5.2. Caracterização Electroquímica	77
5.2.1. Estudo do Potencial em Circuito Aberto - E _{oc}	77
5.2.2. Voltametria Cíclica.....	78
5.2.3. Estudo da libertação de O ₂	84
5.2.3.1. Estudo da Ordem da Reacção Relativamente à Concentração de OH ⁻ ..	86

5.2.3.2. Mecanismo da RLO	88
5.2.3.3. Estudo da Estabilidade dos Eléctrodos em Condições de Operação Anódica – RLO	89
6. Estudo do Efeito da Carga de Óxido no Comportamento dos Eléctrodos Ni/LaNiO ₃	99
6.1. Estudo do Potencial em Circuito Aberto	99
6.2. Voltametria Cíclica	100
6.3. Estudo da Reacção de Libertação de Oxigénio	107
6.4. Estudo da Reacção de Redução de Oxigénio	109
7. Estudo do Efeito da Adição de Nanopartículas de Pt-Ru Suportadas em Carbono no Comportamento dos Eléctrodos Ni/LaNiO ₃	113
7.1. Caracterização morfológica	113
7.1.1. Microscopia Óptica	113
7.1.2. Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energias	114
7.2. Caracterização Electroquímica	117
7.2.1. Potencial em Circuito Aberto	117
7.2.1. Voltametria cíclica:	118
7.2.3. Estudo das Reacções Electroquímicas de O ₂	123
7.3.1. Reacção de Libertação de O ₂	123
7.3.1.1. Estabilidade dos Eléctrodos em Condições de Operação Anódica – Libertação de O ₂	125

7.3.2. Reacção de Redução de O ₂	129
8. Caracterização dos Eléctrodos PC/LaNiO ₃	135
8.1.Caracterização morfológica.....	135
8.1.1. Microscopia Óptica.....	135
8.2. Caracterização Electroquímica	136
8.2.1. Potencial em Circuito Aberto	136
8.2.2. Voltametria Cíclica.....	137
8.2.3. Reacção de Libertação de O ₂	139
8.2.3.1. Estudo da Estabilidade dos Eléctrodos em Condições de Operação Anódica – RLO.....	142
8.2.4. Reacção de Redução de O ₂	144
9. Estudo Electroquímico do Efeito da Carga de Óxido nos Eléctrodos PC/LaNiO ₃ ..	149
9.1. Estudo do Potencial em Circuito Aberto	149
9.2. Voltametria Cíclica.....	149
9.3. Estudo da Reacção de Libertação de Oxigénio	152
9.4. Estudo da Reacção de Redução de Oxigénio	154
10. Ambiente, Segurança e Economia.....	158
10.1. Ambiente e Segurança.....	158
10.2. Aspectos Económicos.....	160

11. Conclusões.....	165
12. Referências Bibliográficas.....	171

Índice de Figuras

Figura 1: esquema de funcionamento de uma célula de combustível regenerativa [17]..	9
Figura 2: esquema de funcionamento de uma célula de combustível regenerativa acoplada a uma fonte de energia renovável [17].	10
Figura 3: ilustração do arranjo cristalino de um material com uma estrutura do tipo perovskite cúbica [39].	22
Figura 4: esquema de uma interface óxido/solução electrolítica (círculos a preto: catiões metálicos) mostrando a superfície carregada positiva e negativamente formada pela dissociação ácido – base na superfície [58].	26
Figura 5: esquema da morfologia de um filme de óxido (b) depositado sobre um suporte (a). Cristalites (c), fronteiras de grão (d) e poros (e) são destacados [28].	27
Figura 6: esquema simplificado para uma reacção de oxidação-redução numa superfície de eléctrodo [20].	30
Figura 7: exemplos de curvas de polarização para um processo reversível (a) e irreversível (b).	32
Figura 8: imagens de microscopia óptica dos substratos utilizados, com ampliações de 30 ×.	44
Figura 9: ilustração de um feixe difractado segundo a lei de Bragg.	50
Figura 10: difractograma de raios-X obtidos para a fase LaNiO_3 sintetizada. (*NiO) ..	68
Figura 11: ajuste do pico a $\approx 47^\circ$ escolhido para cálculo do tamanho de grão.	69
Figura 12: imagens de SEM com ampliações de a) 750 × e b) 7500 × para o pó de LaNiO_3 sintetizado.	70

Figura 13: imagens de microscopia óptica com ampliações de: a) 10 ×, b) 30 × e c) 60 ×, representativas dos eléctrodos Ni/LaNiO ₃	75
Figura 14: imagens de microscopia electrónica de varrimento representativas para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ ; com ampliações de a) 30 ×, b) 150 × e c) 2500 ×.	76
Figura 15: imagens de AFM representativas para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃	76
Figura 16: representação de Eoc em função do tempo representativo para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃	78
Figura 17: voltamograma cíclico representativo para os eléctrodos do tipo Ni/LaNiO ₃ em KOH 1M, realizado entre - 500 e + 720 mV; $v = 10 \text{ m Vs}^{-1}$	79
Figura 18: voltamogramas cíclicos representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ registados a velocidades de varrimento elevadas: a) indo de 70 a 10 mV s^{-1} e b) velocidades de varrimento baixa, indo de 16 a 2 mV s^{-1}	81
Figura 19: representação de densidades de corrente de dupla camada (i_{cdl}) em função da velocidade de varrimento típica para eléctrodos Ni/LaNiO ₃	82
Figura 20: curva de polarização representativa para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ (a) e representação de Tafel representativa para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ (b) em KOH 1 M.	84
Figura 21: secção da linha de Tafel utilizada para verificar o desvio da curva de polarização da linearidade (a) e representação resultante da primeira etapa do tratamento de Trasatti (b).....	85
Figura 22: representação resultante da segunda etapa do tratamento de Trasatti (a) e curva de polarização corrigida para a queda óhmica (b) representativa para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃	85
Figura 23: representação gráfica do $\log (i / \text{mA cm}^{-2})$ vs. $\log ([\text{OH}^-]/\text{M})$ a $E = 0,683 \text{ V}$; $R^2 = 0,99647$ para o eléctrodo Ni/LaNiO ₃	87

Figura 24: representação do valor de $E-Ri$ em função do tempo para eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1 M; $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t \sim 50 \text{ h}$	90
Figura 25: valores de E_{oc} em função do tempo para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ medidos antes e depois dos estudos de cronopotenciometria.	91
Figura 26: voltamogramas cíclicos registados para eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1 M antes e depois dos estudos de cronopotenciometria. ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$).....	92
Figura 27: representações de Tafel corrigidas para eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1 M antes e depois dos estudos de envelhecimento.	93
Figura 28: voltamogramas lineares representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1 M na região da RRO.	95
Figura 29: representação da variação do E_{oc} em função da carga de óxido para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1M.	99
Figura 30: voltamogramas cíclicos representativos dos eléctrodos Ni/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido. Realizados em KOH 1M entre -500 mV e $+700 \text{ mV}$ com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	100
Figura 31: representação dos valores de separação de pico em função da carga de óxido para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃	102
Figura 32: representações das densidades de corrente de pico anódicas (a) e catódicas (b) em função das cargas de óxido para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃	102
Figura 33: voltamogramas cíclicos capacitivos obtidos a (a) 4 mV s^{-1} e (b) 40 mV s^{-1} para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.	103
Figura 34: representação da corrente capacitiva em função da velocidade de varrimento para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido. Estudo feito entre -50 mV e $+50 \text{ mV}$, com velocidades de varrimento variando entre 2 e 70 mV s^{-1}	104

Figura 35: representação dos valores de capacidade de dupla camada(a) e dos valores de ϕ (b) para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em função da carga de óxido sobre os eléctrodos.	106
Figura 36: representação dos valores de R_f para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em função da carga de óxido sobre os eléctrodos.	107
Figura 37: representações de Tafel, corrigidas para a queda óhmica, para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.	108
Figura 38: voltamograma registado para um eléctrodo Ni/LaNiO ₃ com carga de óxido 62,8 mg cm ⁻² obtido a partir de um voltamograma cíclico realizado em KOH 1M com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	110
Figura 39: imagens de microscopia óptica com ampliações de: a) 10 \times , b) 30 \times e c) 60 \times , representativas dos eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru.	113
Figura 40 : imagens de SEM para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ com ampliações de (a) 30 \times e (b) 150 \times e Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru com ampliações de (c) 30 \times e (d) 150 \times	114
Figura 41: espectro de EDS para um eléctrodo Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru, em detalhe imagem de SEM da região onde foi realizada o estudo de EDS.	115
Figura 42: mapa de distribuição de elementos La, Ni, Pt e Ru obtidos por EDS para eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru.	117
Figura 43: valores de E_{oc} medidos em função do tempo para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru em KOH 1M.	118
Figura 44: voltamogramas cíclicos obtidos após estabilização para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ e Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru, realizados entre -500 e $+700 \text{ mV}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, em KOH 1M.	119

Figura 45: voltamogramas cíclicos obtidos após estabilização dos eléctrodos para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ , Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru e Ni/LaNiO ₃ + C. Realizados entre – 500 e + 700 mV; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em KOH 1M.	120
Figura 46: representação de intensidades de correntes capacitivas em função da velocidade de varrimento para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ , Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru, Ni/LaNiO ₃ + C e Ni/Pt-Ru; com velocidades de varrimento entre 2 mV s^{-1} e 70 mV s^{-1}	122
Figura 47: representações de Tafel corrigidas para a queda óhmica para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ e Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru em KOH 1M.	124
Figura 48: representação do valor de E-Ri em função do tempo obtida para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru em KOH 1M, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ $t = 50 \text{ h}$	126
Figura 49: valores de E_{oc} antes e após o estudo de estabilidade dos eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru.	127
Figura 50: voltamogramas cíclicos traçados para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru antes e após os estudos de cronopotenciometria em KOH 1M.	128
Figura 51: voltamogramas lineares representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru na região da RRO em KOH 1M.	130
Figura 52: voltamogramas lineares representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ e Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru na região da RRO.	131
Figura 53: imagens de microscopia óptica com ampliações de: a) $10 \times$, b) $30 \times$ e c) $60 \times$, representativa dos eléctrodos PC/LaNiO ₃	135
Figura 54: valor de potencial em circuito medido em função do tempo em KOH 1M para os eléctrodos PC/LaNiO ₃	136

Figura 55: voltamograma cíclico típico obtido para eléctrodos PC/LaNiO ₃ , em KOH 1M com $E_i = -500$ mV e $E_f = +700$ mV vs. Hg/HgO; $v = 10$ mV s ⁻¹	137
Figura 56: representação de densidades de correntes capacitivas em função da velocidade de varrimento representativo para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ em KOH 1M.	138
Figura 57: curva de polarização sem correcção para queda óhmica (a) e representação de Tafel (b) representativa para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ em KOH 1M.	139
Figura 58: representação resultante da primeira (a) e segunda (b) etapa do tratamento de Trasatti para os eléctrodos PC/LaNiO ₃	140
Figura 59: representação de Tafel corrigida para a queda óhmica representativa para os eléctrodos PC/LaNiO ₃	141
Figura 60: representação da variação de potencial em função do tempo para um eléctrodo PC/LaNiO ₃ em KOH 1 M, com 3 mg cm ⁻² de óxido.....	142
Figura 61: valores de E_{oc} medidos antes e depois do estudo de estabilidade para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ em KOH 1 M.	143
Figura 62: representações de Tafel corrigidas para a queda óhmica obtidas para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ em KOH 1 M antes e depois do estudo de estabilidade.	143
Figura 63: voltamograma linear representativo para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ em KOH 1M.....	145
Figura 64: valores de E_{oc} medidos em função da carga de óxido os eléctrodos PC/LaNiO ₃	149
Figura 65: voltamogramas cíclicos traçados para eléctrodos PC/LaNiO ₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.	150

Figura 66: representação de i_{cdl} vs. v para eléctrodos PC/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido.	151
Figura 67: representações de R_f em função da carga de óxido para os eléctrodos PC/LaNiO ₃	152
Figura 68: curvas de polarização corrigidas para a queda óhmica para eléctrodos PC/LaNiO ₃ em KOH 1 M.	153
Figura 69: voltamogramas lineares em meio saturado com O ₂ e sob agitação para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido.	154

Índice de Tabelas

Tabela 1: reacções que ocorrem na superfície dos eléctrodos de uma célula electrolítica e de uma célula de combustível, elementos que compõem uma CCR.	17
Tabela 2: lista de reagentes utilizados no decorrer do trabalho experimental desenvolvido.....	42
Tabela 3: valores de tamanho de cristalite obtidos por DRX para o óxido LaNiO_3 preparado por técnicas sol gel por diferentes autores.....	70
Tabela 4: parâmetros obtidos a partir de isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K para as amostras estudadas.	71
Tabela 5: resultados de área superficial obtidos pelo método BET para o óxido LaNiO_3 por outros autores.	72
Tabela 6: valores de parâmetros voltamétricos para os eléctrodos preparados neste trabalho juntamente com valores obtidos por outros autores.	79
Tabela 7: valores de intensidade de corrente de pico anódica e catódica para os eléctrodos preparados neste trabalho e por outros autores.	80
Tabela 8: valores médios de capacidades de dupla camada para os eléctrodos Ni/LaNiO_3	82
Tabela 9: valores de R_f obtidos neste trabalho e por outros autores.....	83
Tabela 10: parâmetros cinéticos obtidos para os eléctrodos Ni/LaNiO_3 para a RLO em KOH 1 M preparados neste trabalho e encontrados na literatura.	86
Tabela 11: valores de ordens de reacção relativamente a $[\text{OH}^-]$ obtidos por diferentes autores.....	88

Tabela 12: valores de R_f , φ e capacidades de dupla camada para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ calculados após os estudos de cronopotenciometria.	92
Tabela 13: valores de parâmetros cinéticos obtidos antes e após os estudos de envelhecimento para eléctrodos Ni/LaNiO ₃	94
Tabela 14: parâmetros voltamétricos obtidos para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1M com diferentes cargas de óxido.	101
Tabela 15: valores de capacidades da dupla camada e φ para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido.	105
Tabela 16: valores de R_f e parâmetros cinéticos para a RLO para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.	108
Tabela 17: valores da corrente para a RRO em KOH 1 M para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido.	110
Tabela 18: percentagem atómica dos elementos presentes no espectro de EDS obtido experimentalmente para os eléctrodos <i>Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru</i>	115
Tabela 19: percentagem atómica dos elementos presentes no espectro de EDS obtido experimentalmente para os eléctrodos <i>Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru</i>	116
Tabela 20: parâmetros voltamétricos para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ e Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru.	119
Tabela 21: valores de capacidades de dupla camada, R_f e φ para os diferentes eléctrodos estudados.	122
Tabela 22: parâmetros cinéticos para a RLO obtidos em KOH 1 M para os diferentes eléctrodos estudados.	124

Tabela 23: valores de capacidades de dupla camada, R_f e ϕ para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru.....	128
Tabela 24: valores de parâmetros cinéticos para a RLO em KOH 1 M para os eléctrodos Ni/LaNiO ₃ + Pt-Ru.....	129
Tabela 25: valores de capacidade de dupla camada e R_f para os eléctrodos PC/LaNiO ₃	138
Tabela 26: parâmetros cinéticos obtidos para a RLO em KOH 1 M para os eléctrodos PC/LaNiO ₃	141
Tabela 27: valores de parâmetros cinéticos obtidos para a RLO em KOH 1 M para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ antes e depois dos estudos.	144
Tabela 28: valores de capacidades de dupla camada, R_f e ϕ para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido.	151
Tabela 29: valores dos parâmetros cinéticos para a RLO em KOH 1 M calculados para os eléctrodos PC/LaNiO ₃ com diferentes cargas de óxido.	153
Tabela 30: custo associado ao material utilizado na realização deste trabalho.	161
Tabela 31: custo associado aos reagentes utilizados na realização deste trabalho.	161

Lista de Abreviaturas e Siglas

A_g – Área geométrica / cm^2

b – Declive de Tafel

GC – Carbono vítreo

m_{ox} – Carga de óxido (mg cm^{-2})

i – Densidade de corrente

i_p – Densidade de corrente de pico (mA cm^{-2})

i_{pa} – Densidade de corrente de pico anódico (mA cm^{-2})

i_{pc} – Densidade de corrente de pico catódico (mA cm^{-2})

i_l – Densidade de corrente limite (mA cm^{-2})

i_0 – Densidade de corrente de troca aparente (mA cm^{-2})

i_{OR} – Densidade de corrente de troca real (mA cm^{-2})

DRX – Difraccção de Raios-X

EDR – Eléctrodo de disco rotativo

M_{ox} – Massa de óxido / mg

MO – Microscopia óptica

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento

AFM – Microscopia de Força Atómica

PC – Papel de carbono

E_i – Potencial inicial (mV)

E_f – Potencial final (mV)

E_p – Potencial de pico (mV)

E_{pa} – Potencial de pico anódico (mV)

E_{pc} – Potencial de pico catódico (mV)

E_{oc} – Potencial em circuito aberto

$E_c^{\theta'}$ – Potencial formal (mV)

E_a – Potencial formal anódico

E_c – Potencial formal catódico

ΔV – Potencial da célula

$R_{i_{cel}}$ – Queda óhmica de potencial da célula

R_{cel} – Resistência da célula

RLO – Reacção de libertação de oxigénio

RRO – Reacção de redução de oxigénio

ΔE_p – Separação de picos, dada por $E_{pa} - E_{pc}$ (mV)

η – Sobrepotencial

VC – Voltametria cíclica

ν – Velocidade de varrimento (mV s^{-1})

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Introdução

Com o advento tecnológico, iniciado na revolução industrial, ocorreu um crescente aumento na utilização e fornecimento de energia. Uma vez que a combustão da madeira já não podia suprir essa procura, começou, então, o uso de combustíveis fósseis – petróleo, carvão e gás natural.

Ainda nos dias correntes, a economia está baseada na utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia. Actualmente 66,2% de toda a energia consumida no mundo provém de combustíveis fósseis [1, 2]. O quadro tende a piorar, pois espera-se que a procura global de energia aumente em pelo menos uma ordem de magnitude até 2050 [3].

Cada vez mais, tem sido colocada em causa a continuidade da utilização de petróleo como combustível. É natural que esta questão surja uma vez que provoca o aumento dos problemas relacionados com as emissões de poluentes, como por exemplo, chuva ácida, depleção da camada de ozono e alterações climáticas. Para além disso, as suas reservas, inegavelmente, chegarão ao fim [3].

A constante procura de um ambiente mais saudável tem desencadeado a busca de métodos de produção e fontes de energia amigas do ambiente, mais eficientes e de baixo custo.

Há uma relação íntima entre a utilização de energia, impacto ambiental e desenvolvimento sustentável uma vez que para os mesmos serviços ou produtos, uma utilização de recursos e desgaste do ambiente menores são normalmente associados ao aumento da eficiência energética [3, 4]. Por isso, a energia é um dos principais factores que devem ser considerados na discussão sobre o desenvolvimento sustentável. Idealmente deveriam ser utilizadas fontes de energia que não causassem nenhum tipo de impacto ambiental. Contudo, uma vez que todas as fontes de energia geram algum tipo de impacto, é razoável que sejam utilizadas aquelas que possam limitar os danos ambientais, possuindo maior eficiência.

Os países industrializados têm examinado uma série de novas políticas e tecnologias de modo a utilizar energia sustentável, no futuro. É cada vez mais evidente que o mundo está preparado para fazer grandes mudanças no fornecimento e utilização de sistemas de energia [5]. Há actualmente diversas alternativas aos combustíveis fósseis. O hidrogénio tem sido indicado como um combustível limpo tanto pelo tipo de resíduo produzido quanto pela sua produção e combustão. Ao nível de eficiência e de consumo, o hidrogénio consegue superar os tradicionais motores de combustão interna [1].

O hidrogénio é o elemento químico mais abundante no Universo e simultaneamente aquele que contém o maior valor energético, sendo por isso considerado o combustível renovável do futuro. Além de abundante, o hidrogénio, H_2 , também é menos poluente que os combustíveis tradicionais uma vez que a electricidade é produzida a partir das células de combustível, sendo o vapor de água o produto da reacção. Assim, a emissão de gases de efeito estufa é escassa. Como subproduto da reacção têm-se H_2O , o que significa que as referidas células são geradores de energia eléctrica, silenciosos e não poluentes. Quando se usa o ar como oxidante os subprodutos resultantes são, para além de H_2O , CO_2 e N_2 .

No âmbito do desenvolvimento sustentável, as células de combustível adquirem grande importância. Estes são dispositivos capazes de produzir energia com maior eficiência e menor impacto ambiental que os motores de combustão. As células de combustível são geradores electroquímicos que convertem directamente energia química em energia eléctrica sem perdas inerente ao ciclo de Carnot e, além disso, sem produção de ruído e com pouca emissão de gases poluentes – dependente do combustível utilizado [6].

1.1.Breve Histórico das Células de Combustível

As células de combustível são uma das mais promissoras tecnologias no contexto energético. Nos últimos 20 anos, as suas principais aplicações têm sido a substituição de motores internos de combustão, e fornecimento de energia em dispositivos estacionárias e portáteis [7]. São aceites, actualmente, como meio privilegiado de geração de energia

devido à sua elevada eficiência, compatibilidade ambiental e operação confiável e silenciosa [8].

O princípio das células de combustível foi descoberto acidentalmente por Sir William Grove (1811-1896), em 1839, quando realizava a electrólise da água com eléctrodos de platina. A partir de observações experimentais simples, Grove descobriu que a electrólise da água em ácido sulfúrico era reversível. Ao mergulhar parcialmente dois fios de platina numa solução aquosa ácida, com a parte restante isolada separadamente por dois reservatórios contendo oxigénio e hidrogénio, Grove conseguiu observar que o sistema produzia energia eléctrica [6, 7]. Grove verificou ainda que ao combinar, em série, diversas células deste tipo poderia produzir corrente eléctrica suficiente para fazer a electrólise da água. Designou o aparelho descoberto como sendo uma bateria gasosa – a primeira célula de combustível. A observação mais importante que fez foi a necessidade de uma área de contacto significativa entre o gás, o eléctrodo e o electrólito.

Contudo, só em 1880 foi registada a primeira patente sobre células de combustível de H_2/O_2 (ar). Davtayan, 50 anos mais tarde produzia uma célula de H_2/O_2 (ar) com uma eficiência de 60%, porém com um tempo de vida de apenas algumas horas [6, 7].

Em 1883, Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), determinou experimentalmente a interconexão dos vários componentes de uma célula de combustível: eléctrodos, electrólito, agentes oxidantes e redutores, aniões e catiões [9]. A partir do seu trabalho pioneiro que relacionava as propriedades físicas com as reacções químicas, resolveu o puzzle observado por Grove. As suas descobertas, no âmbito das ciências envolvidas nas células de combustível, serviram como base para investigações posteriores. Em 1896, William W. Jacques desenvolveu a primeira célula de combustível com aplicação prática, e em 1900 Walther Nernst usou pela primeira vez zircónio como electrólito sólido [7].

Em 1889, o químico Ludwig Mond (1839-1909) e o seu assistente Langer descreveram experiências com uma célula de combustível de H_2/O_2 que produzia uma densidade de corrente de $6,5 \text{ A/cm}^2$ a $0,73 \text{ V}$ [10]. Mond e Langer foram os primeiros a

a melhorar a célula de Grove. Os eléctrodos eram porosos e possuíam um formato tridimensional, criando assim a nova geração de células de combustível. Nesta versão, Mond e Langer verificaram diversas dificuldades no funcionamento do dispositivo, nomeadamente na utilização de electrólitos líquidos. Porém, nesta mesma altura surgiram as invenções da turbina a gás e do motor de combustão interna que pareciam mais fáceis de implementar, obtendo maior atenção da comunidade científica em detrimento das células de combustível.

Com a consolidação do uso do carvão como combustível, Mond e Langer perceberam que era possível utilizá-lo nas células de combustível, contrariando os argumentos de Grove de que apenas H_2 puro poderia ser utilizado. Mond, Langer e Ostwald acreditavam que o H_2 se tornaria um combustível comum, tal como carvão, e que o século XX seria o início da chamada Era da Combustão Electroquímica, onde o ciclo de Rankine para dispositivos termodinâmicos seria substituído pelas células de combustível (muito mais eficientes e não poluentes). Mas até agora, no século XXI, isto ainda não se realizou [7].

Os principais investigadores do século XIX e início do século XX no campo das células de combustível foram William W. Jacques e Emil Baur. Em 1921, Baur [11] construiu a primeira célula de combustível de carbonato fundido. Jacques foi o primeiro a construir um sistema de elevada potência: uma pilha de combustível com 30 kW de potência.

Depois de 1920, o eléctrodo de difusão de gás foi reconhecido como a chave para o sucesso do funcionamento das células de combustível a baixas temperaturas. Schmid foi pioneiro ao desenvolver o primeiro eléctrodo tubular, para o H_2 , com carbono poroso impregnado com platina. A partir deste momento, as células de combustível passaram a ser construídas com dois eléctrodos deste tipo, um para o H_2 e outro para o ar/ O_2 [12].

No início de 1933, graças aos desenvolvimentos de Thomas Francis Bacon, pode dizer-se que as células de combustível alcançaram a adolescência. Bacon desenvolveu a primeira célula de combustível de H_2 e O_2 alcalinas com aplicação. A célula convertia electroquimicamente ar e H_2 directamente em eletricidade. Em 1939, construiu uma

outra célula com eléctrodos de níquel, que trabalhava a alta pressão – 200 atm – para prevenir a inundação dos poros dos eléctrodos pelo electrólito.

Durante a II Guerra Mundial, Bacon desenvolve uma célula de combustível para ser utilizada em submarinos da Marinha Real Inglesa. Apesar do seu custo elevado, as células mostraram-se suficiente confiáveis para atrair a atenção da companhia Pratt & Whitney, que adquiriu a patente do trabalho de Bacon relativa à célula de combustível utilizada na nave espacial Apolo.

Bacon buscava a utilização de metais comuns (não preciosos) num meio não-corrosivo (para aumentar o tempo de vida útil do dispositivo) e que resultasse em elevadas densidades de corrente e alta tensão entre os eléctrodos (elevada eficiência). Em 1959, com o apoio da Marchall Aerospace, apresentou uma pilha de combustível constituída por 40 células de 5 kW e 60% de eficiência.

Em 1955, Thomas Grubb, um químico que trabalhou para a General Electric Company (GE), modificou o *design* original da célula de combustível, usando uma membrana de troca iónica, de sulfato de poliestireno, como electrólito. Três anos depois outro químico da GE, Leonard Niedrach, concebeu uma maneira de depositar platina na membrana, que actuava como catalisador para as reacções de oxidação do H_2 e redução de O_2 .

O processo inverso ao que ocorre na célula de combustível, ou seja, a decomposição da água em hidrogénio e oxigénio usando a electricidade – a electrólise da água – foi descoberto, alguns anos antes da célula de combustível, em 1800 pelos cientistas ingleses Anthony Carlisle e William Nicholson [13]. Estes cientistas foram os primeiros a produzir uma reacção química utilizando a electricidade.

Na década de 60 os programas espaciais, em particular a NASA, investiram montantes elevados em programas para o desenvolvimento das células de combustível, tendo a missão Apolo utilizado com sucesso células de combustível de H_2/O_2 , com eléctrodos porosos de níquel e hidróxido de potássio como electrólito. As referidas

células funcionaram durante 440 h, produzindo 292 kW h de energia eléctrica e 100 L de água pura (como subproduto da combustão do H_2) [6].

Enquanto que para os programas espaciais o custo das células, se bem que elevado, pouco importava, o mesmo já não acontecia para outras aplicações e, parecia ser muito difícil baixar, para valores razoáveis, o custo de energia, produzida pelas células de combustível. Actualmente, um dos grandes desafios da tecnologia das células de combustível é baixar o custo da energia. Só a crise energética de 1973 fez reactivar os programas de investigação neste domínio. Progressos significativos foram alcançados, contudo, a custos ainda demasiado elevados [6].

Apesar do princípio das células de combustível ter sido descoberto por Grove [7] há aproximadamente 150 anos, as limitações impostas pelos materiais utilizados impediram a sua comercialização por um longo período de tempo. Na actualidade, apenas as células de ácido fosfórico são comercializadas, sendo oferecidas em instalações de pilhas de 200 kW. Contudo, o combustível desempenha um papel particular, uma vez que o H_2 apresenta dificuldades de armazenamento e transporte [14].

1.2.Células de Combustível Regenerativas

As células de combustível regenerativas, CCRs, são dispositivos que possuem dupla função, a de armazenamento e conversão de energia. Para isso, são combinadas uma célula electrolítica para geração de H_2 e O_2 – desempenhando a função de armazenamento de energia – e uma célula de combustível para a subsequente conversão de energia química em energia eléctrica quando necessário [15, 16]. Na figura 1 apresenta-se um esquema simplificado de funcionamento de uma célula de combustível regenerativa. Os tipos mais comuns de CCR's propõem-se utilizar H_2 gerado pela electrólise da água simultaneamente como combustível e meio de armazenar energia [16].

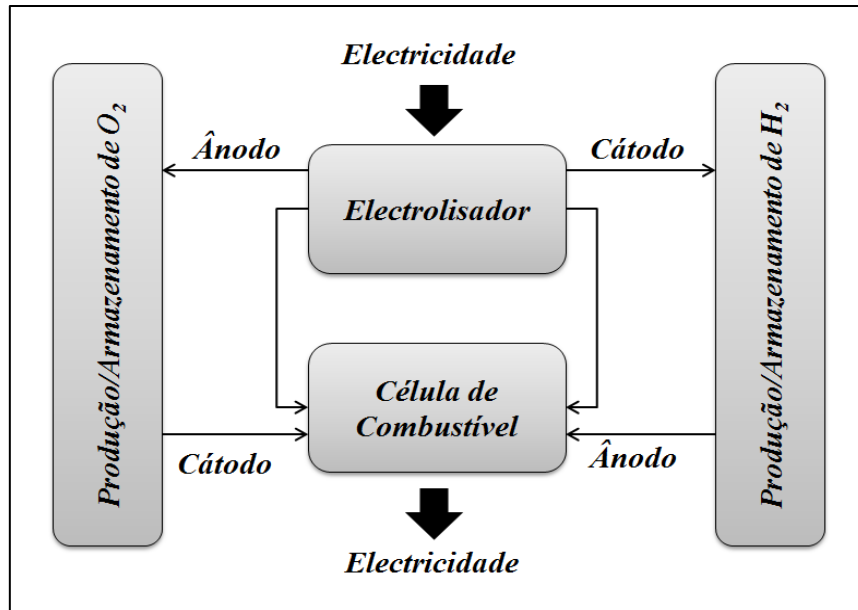


Figura 1: esquema de funcionamento de uma célula de combustível regenerativa [17].

Estes dispositivos podem ser uma unidade composta pelos dois tipos de célula ou uma unidade mais pequena e compacta, sendo chamada de célula de combustível unificada, CCRU. Neste caso, o electrolisador e a célula de combustível são combinados numa unidade e apenas um dos dois modos pode ser operado de cada vez. Normalmente, o electrolisador é o que funciona primeiro, de maneira a produzir H_2 e O_2 , que são armazenados e quando necessário, são utilizados pela mesma unidade, que opera como célula de combustível. Uma CCRU é um sistema mais simples e compacto que as CCRs e usa apenas uma célula electroquímica [17].

As CCRs que utilizam H_2 e O_2 como combustível têm potencial para alcançar densidades específicas de energia muito mais elevadas que os sistemas mais avançados de baterias. Estas células podem ser utilizadas quando é necessário armazenar uma grande quantidade de energia, nomeadamente armazenamento de energia para fontes remotas fora da rede, geração de energia de emergência, veículos de emissão zero e sistemas híbridos de armazenamento de energia para aplicações espaciais [15].

Este tipo de tecnologia é bastante útil no armazenamento de energia proveniente de painéis solares e turbinas eólicas, que são recursos intermitentes cuja disponibilidade

varia com o tempo. Assim, a incerteza no fornecimento de energia pode ser eliminada através de uma ligação destes sistemas a uma célula de combustível regenerativa, armazenando energia através da produção de H_2 , e tornando-a novamente disponível quando necessário. Um sistema deste tipo está ilustrado na figura 2 [17]. Algumas baterias têm sido utilizadas com este propósito mas o custo poderá ser elevado dependendo da capacidade de armazenamento. Além disso, as CCRs apresentam maiores densidades energéticas e energias específicas podendo alcançar tempos mais longos de operação [18].

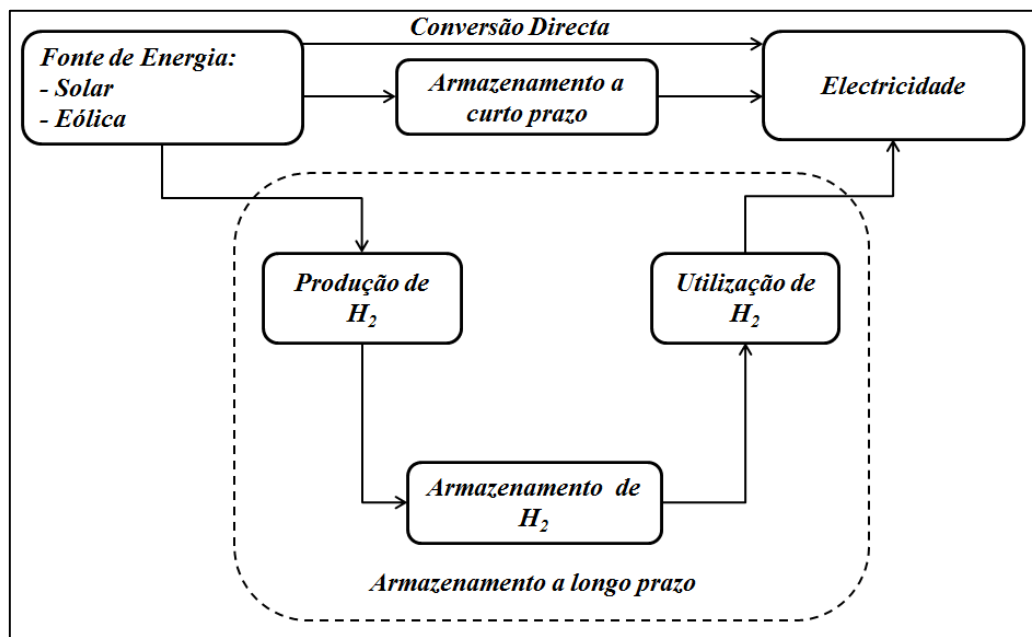


Figura 2: esquema de funcionamento de uma célula de combustível regenerativa acoplada a uma fonte de energia renovável [17].

1.2.1.Princípios de Funcionamento das Células de Combustível

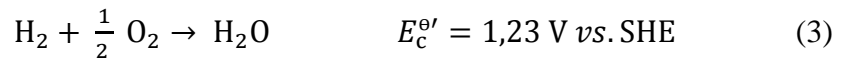
As células de combustível são dispositivos electroquímicos de conversão de energia química em energia eléctrica, constituídos por dois condutores electrónicos, o cátodo e o ânodo, um condutor iónico (solução electrolítica, sal fundido ou polímero condutor), e finalmente, o combustível e o oxidante [6]. Devido à sua elevada reactividade, o H_2 é,

actualmente, a escolha apropriada para o combustível, podendo ser utilizado como oxidante o ar ou O₂ puro [14].

Os processos de eléctrodo que ocorrem no ânodo (1) e no cátodo (2), respectivamente, são descritos pelas equações:



Cuja reacção global é dada por:



No electrólito, os iões H⁺ transportam a corrente ao deslocarem-se entre os eléctrodos. No circuito externo da célula, entre o ânodo e o cátodo circulam os electrões que originam corrente eléctrica. Esta corrente eléctrica é tanto maior quanto maior for a velocidade dos processos anódico e catódico [6].

Sendo a energia de Gibbs correspondente ao processo global de – 56,69 Kcal mol⁻¹, termodinamicamente o processo é espontâneo. A força electromotriz ou potencial da célula descrita pelas reacções anódica e catódica é de 1,23 V vs. SHE.

A eficiência do processo de combustão nas células de combustível é elevada, em particular, por não haver perdas inerentes ao ciclo de Carnot. Enquanto as instalações de energia fósseis tem uma eficiência de 20 – 35%, o mesmo combustível é queimado por via electroquímica com uma eficiência da ordem dos 50%, podendo atingir os 80 – 85%. Mas, mesmo um valor de 50%, quando comparado com 28% nos geradores a gasóleo ou 12% nos motores a gasolina, representa já uma grande economia de energia [6].

As células de combustível diferem das pilhas clássicas pelo facto de, nem o material de eléctrodo, nem o electrólito, serem consumidos durante o processo: as células de combustível são recarregadas apenas pela adição de combustível, enquanto nas pilhas

convencionais o processo de recarga implica a regeneração dos eléctrodos e substituição do electrólito.

No caso das células de combustível a eficiência é inferior a 100% porque a condição de reversibilidade perfeita não se verifica: os processos anódicos e catódico tem sempre um sobrepotencial de activação, η_A , e também um sobrepotencial devido a limitações impostas pelo transporte de massa – sobrepotencial de concentração, η_C . Estas parcelas, bem como a queda óhmica do potencial, ΔV_Ω , e a perda de eficiência devido à degradação do material de eléctrodo com o tempo, ΔV_t , contribuem para o potencial efectivo da célula, ΔV , de acordo com a relação (4) [19]:

$$\Delta V = \Delta E - |\eta_A| - |\eta_C| - \Delta V_\Omega - \Delta V_t \quad (4)$$

onde, o potencial termodinâmico reversível da célula, ΔE , depende dos processos de eléctrodo, sendo dado por:

$$\Delta E = E_{c,cátodo}^\theta - E_{c,ânodo}^\theta \quad (5)$$

e

$$\eta_A = \eta_a^A + \eta_c^A \quad (6)$$

$$\eta_C = \eta_a^C + \eta_c^C \quad (7)$$

Concluindo, pode dizer-se que ΔV , e, consequentemente a eficiência, são determinados pelo sobrepotencial de activação, condutibilidade do condutor iónico e condições de transferência de massa, reflectidas no sobrepotencial.

Três situações particulares podem ser consideradas com base nos valores das densidades de corrente debitadas:

- a. Baixas: η_A é o factor dominante;
- b. Médias: queda óhmica, Ri_{cel} , é o factor dominante;
- c. Elevadas: o transporte de massa é o factor dominante.

Em cada uma das situações citadas os factores que determinam o potencial da célula, e, consequentemente, a sua eficiência são: os parâmetros cinéticos, a resistência da célula e as condições de transporte de massa. Em qualquer circunstância, para o comportamento global da célula, as contribuições dos sobrepotenciais de activação, óhmico e difusional terão de ser sempre consideradas independentemente do seu valor [6].

O comportamento de uma célula aproximar-se-á do comportamento ideal quando os valores de densidade de corrente de troca, i_0 , e densidade de corrente limite de difusão, i_l , forem elevadas e a resistência da célula pequena, R_{cel} . Uma maximização de i_l , pode ser conseguida através da optimização das condições de transporte dos iões por difusão e convecção; R_{cel} pode ser reduzida utilizando electrólitos de condutividade elevada e eléctrodos convenientemente posicionados na célula; i_0 pode ser maximizada através da escolha de um bom catalisador para os processos de eléctrodo.

As células de combustível apresentam entre outras, as seguintes vantagens:

- Eficiências elevadas;
- Pequenas unidades podem ser tão eficientes quanto grandes unidades;
- Silenciosas;
- Baixas emissões gasosas nocivas ao ambiente;
- Combustão a baixas temperaturas;
- Tecnologia flexível, relativamente ao combustível, às aplicações e à autonomia;

Os factores que podem contribuir para aumentar o tempo de vida e reduzir o custo de cada célula de combustível são: o catalisador, o grau de dispersão deste no material suporte, o combustível, a temperatura de funcionamento, o material do condutor iónico e todos os factores que possam contribuir para aumentar a eficiência e reduzir a quantidade de metais nobres utilizados como electrocatalisadores. Contudo, a optimização destes aspectos não tem sido uma meta fácil de atingir, limitando o desenvolvimento da tecnologia das células de combustível.

1.2.2.Princípios de Funcionamento dos Electrolisadores

A electrólise é a conversão de energia eléctrica em energia química através de processos electroquímicos de oxidação e redução, onde os produtos são obtidos na forma de elementos ou compostos apropriados, sendo também possível a formação de espécies carregadas [20].

Actualmente 4 – 5 % da produção global de hidrogénio é feita através da electrólise da água. No entanto, um dos grandes entraves à produção de H_2 é o facto dos electrolisadores comerciais apresentarem uma eficiência de apenas 70 – 80%, principalmente porque os sobrepotenciais para a reacção de libertação de O_2 no ânodo (reacção paralela à reacção catódica da produção de H_2) são muito elevados, resultando em perdas de energia [21, 22]. Isso ocorre porque a molécula de água é bastante estável à temperatura ambiente sendo a energia necessária para decompô-la por electrólise relativamente elevada [23].

Portanto, o maior obstáculo na produção comercial e industrial de gases por electrólise é o elevado custo do processo, sendo a energia eléctrica a fracção mais cara desta via de produção.

Normalmente, o electrólito para electrólise da água é KOH 25% – 30% [22], e neste meio, há uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como eléctrodos. Cada metal tem actividade, resistência eléctrica, resistência contra a corrosão e tempo de vida característicos. Os materiais mais utilizados como ânodos são o níquel metálico ou níquel/aço inox. Contudo, durante o uso, o níquel apresenta um aumento considerável de sobrepotencial. Esta diminuição na actividade do eléctrodo é atribuída à conversão das espécies electroactivas Ni^{3+} em espécies inactivas Ni^{4+} . Muito esforço tem sido feito no sentido de aumentar a eficiência do eléctrodo tradicional de níquel e desenvolver eléctrodos estáveis que apresentem menor custo [21]. Os metais nobres, tais como ouro e platina são conhecidos por serem a melhor escolha como material de eléctrodo, contudo, não são materiais populares em usos industriais e comerciais devido ao custo elevado [24].

A cinética e os mecanismos dos processos de eléctrodo podem ser alterados por vários parâmetros, tais como o solvente, o electrólito de suporte, a concentração das espécies electroactivas, o movimento da solução, a forma e o material dos eléctrodos, o tipo de célula electroquímica, o potencial ou a corrente aplicados e a temperatura. Em aplicações industriais, o alvo é aumentar a velocidade do processo desejado enquanto se minimiza a velocidade de qualquer outro que possa ocorrer paralelamente, de modo a maximizar o rendimento em espaço e tempo [20].

A equação global do processo de electrólise da água é [22]:



A tensão requerida é superior a 1,23 V, em condições ideais, que é o potencial formal de equilíbrio da célula. Contudo, na prática, considerando os sobrepotenciais e a queda óhmica, a tensão de operação da célula está em torno de 2,0 V. Esta diferença é causada principalmente pelos elevados valores de sobrepotencial necessários para que as reacções ocorram à superfície dos eléctrodos. Uma célula típica de electrólise é conhecida por gerar uma densidade de corrente de 10^3 A m^{-2} e cerca de 500 m^3 de H_2 por hora.

A energia eléctrica consumida ou produzida por um reactor electroquímico depende da intensidade da corrente eléctrica, I , fluindo no dispositivo e da diferença de potencial entre os dois eléctrodos, ΔV . A maneira de maximizar a eficiência do dispositivo é obter a corrente máxima ao mínimo valor de ΔV .

No caso dos electrolisadores, a tensão externa aplicada, para que ocorram as reacções de interesse, pode ser estimada através da relação (4). Sendo a electrólise o processo inverso das células de combustível, os sinais são invertidos na equação. A eficiência energética da célula, ε , é dada por:

$$\varepsilon = \frac{\Delta E = E_{\text{c,ânodo}}^{\ominus} - E_{\text{c,cátodo}}^{\ominus}}{\Delta V} \quad (9)$$

onde o valor de ΔV é dado pela equação (4).

Este é o parâmetro que deve ser maximizado para manter os custos operacionais baixos, uma vez que o valor de ΔE não sofre alterações no decorrer do tempo, já que os processos que ocorrem nos eléctrodos são os mesmos; assim, os parâmetros que devem ser minimizados tanto quanto possível são η , ΔV_{Ω} e $\Delta V(t)$.

Nos electrolisadores onde elevadas densidades de corrente são debitadas, qualquer aumento mesmo pequeno na tensão da célula pode aumentar em centenas ou mesmo milhares de Watts a necessidade energética do dispositivo, assim como qualquer decréscimo poderá resultar numa grande economia, uma vez que se lida com baixas tensões e elevadas densidades de corrente. As elevadas densidades de corrente resultarão também em queda óhmica elevada entre os eléctrodos e como resultado, elevadas perdas de energia e de eficiência no processo, são inevitáveis. Por estas razões, muitos esforços têm sido feitos no sentido de diminuir o potencial necessário para a electrólise [22].

1.3. Eléctrodos Bifuncionais de O_2

A possibilidade de operação das células de combustível regenerativas, apesar de oferecer vantagens, apresenta limitações relacionadas com o duplo modo de operação. De modo a otimizar a conversão e armazenamento de energia nestas células é necessário que estas limitações sejam ultrapassadas.

Dentre as maiores causas de perda de eficiência energética, tanto nos electrolisadores quanto nas células de combustível, estão os elevados sobrepotenciais necessários para que as reacções ocorram com uma velocidade apreciável. Na tabela 1 estão listadas as reacções que ocorrem à superfície dos eléctrodos nos dois tipos de célula.

Tabela 1: reacções que ocorrem na superfície dos eléctrodos de uma célula electrolítica e de uma célula de combustível, elementos que compõem uma CCR.

<i>Tipo de célula</i>	<i>Reacção Anódica</i>	<i>Reacção Catódica</i>
<i>Electrolítica</i>	Libertação de O ₂	Libertação de H ₂
<i>Combustível</i>	Oxidação de H ₂	Redução de O ₂

Como se pode notar, as reacções electroquímicas de oxidação e redução de O₂ estão presentes nos dois tipos de células. As CCR's apresentarão, então, dois eléctrodos: o de H₂ e o de O₂, sendo cada um responsável pelas reacções tanto de oxidação quanto de redução das espécies relacionadas. Desta maneira, os materiais de eléctrodo escolhidos devem ser capazes de catalisar estas duas reacções, sendo chamados de eléctrodos bifuncionais [18, 25, 26]. Uma vez que as reacções de H₂ apresentam uma cinética rápida, o problema centra-se nas reacções de O₂.

Desta maneira, os eléctrodos bifuncionais de oxigénio/ar, são pré-requisitos para o desenvolvimento de baterias recarregáveis metal/ar e CCR's. Os eléctrodos bifuncionais são eléctrodos que são capazes de catalisar tanto a reacção de libertação de O₂ quanto a reacção de redução de O₂ [18, 25-27].

As reacções electroquímicas de libertação de O₂ (RLO) e redução de O₂ (RRO), são processos fundamentais nos processos de conversão e armazenamento de energia conhecidos actualmente. A RLO é a reacção anódica na electrólise da água e nos processos de recuperação de metais, ao passo que a RRO é importante nas tecnologias das células de combustível e baterias metal-ar [25, 28, 29].

Em meio básico, estas reacções são descritas pelo equilíbrio [20]:



Estas são reacções exigentes, possuindo elevada energia de activação e uma cinética lenta sendo, portanto, altamente sensíveis à natureza e estrutura do catalisador [28, 29]. Por estas razões, o eléctrodo de oxigénio é conhecido por ser um sistema fortemente irreversível e que necessita de um elevado sobrepotencial de activação em soluções

aquosas [25, 28]. Isso se dá porque as reacções electroquímicas de O_2 envolvem mais de um passo de transferência electrónica, sendo necessária uma energia de activação significativa para que a reacção ocorra.

Esta situação configura-se como um entrave ao desenvolvimento das CCRs, uma vez que a reacção anódica nos electrolisadores é a RLO e a reacção catódica das células de combustível é a RRO.

Os problemas de eficiência tanto dos electrolisadores quanto das células de combustível estão, em grande, parte relacionados com os materiais de eléctrodo utilizados na construção destes dispositivos. Ou seja, é basicamente um problema de materiais. Os avanços nestes dispositivos englobam um melhor desempenho de electrocatalisadores de O_2 capazes de melhorar a eficiência energética com tempos de vida longos e baixa degradação com o tempo [17].

A eficiência do ciclo de operação de uma CCR inclui a eficiência da célula de combustível e da célula electrolítica, e cada uma destas eficiências individuais é o produto das eficiências da tensão e da corrente. Com a água como fluido de trabalho, normalmente, é possível encontrar condições onde as eficiências de corrente são virtualmente 100%. Por isso, falar-se-á apenas de eficiência de tensão. Admitindo valores de densidades de corrente optimistas os valores destas eficiências serão [30]:

$$\eta_{CC} = \frac{0,8}{1,23} \quad (11)$$

$$\eta_{CE} = \frac{1,23}{1,6} \quad (12)$$

sendo η_{CC} a eficiência da célula de combustível, e η_{CE} a eficiência da célula electrolítica. A eficiência da CCR será:

$$\eta_C = \frac{0,8}{1,60} = 0,5 \quad (13)$$

Relativamente às aplicações dos possíveis materiais de eléctrodo para as reacções electroquímicas desejadas, há o interesse de se manter o consumo energético tão baixo

quanto possível. Assim, há que encontrar novos materiais para a produção de eléctrodos que sejam capazes de minimizar os sobrepotenciais para as reacções electroquímicas de O_2 aliados à elevada estabilidade nas condições de funcionamento e baixo custo [21]. Na maioria dos estudos os problemas de estabilidade são negligenciados ou colocados em segundo plano relativamente à actividade electrocatalítica. Isso implica que muitos materiais, apesar de possuírem boa actividade catalítica, podem ser inaplicáveis a longo prazo [1, 19, 21]. Neste âmbito, muito se tem estudado a respeito das relações estrutura-actividade dos materiais, e com a correta escolha do material de eléctrodo pode-se diminuir o valor energético necessário para o funcionamento do dispositivo [1].

Para que um determinado material seja um bom electrocalisador, deve obedecer aos seguintes requisitos [19]:

- Elevada actividade catalítica para a reacção desejada;
- Baixa actividade catalítica para as reacções indesejadas;
- Estabilidade química e física contra o desgaste e corrosão;
- Baixo custo e amigo do ambiente.

A busca de novos materiais de eléctrodo tem sido feita a fim de: *i* – melhorar a atividade, eficiência e seletividade dos eléctrodos; *ii* – reduzir o investimento e os custos operacionais; *iii* – aumentar o tempo de vida do eléctrodo (célula) e ainda, *iv* – evitar materiais poluentes e/ou tóxicos [1].

O Ni, material mais utilizado como eléctrodos de O_2 possui sobrepotencial para a libertação de $O_2 \sim 0,5$ V, sendo esta a maior perda de energia do processo. Se for possível substituir o tradicional ânodo de Ni ou modificá-lo de maneira a reduzir o sobrepotencial, mesmo que apenas de 0,1 V, a corrente produzida será mais de dez vezes superior ao valor inicial e provocará uma grande economia de energia no processo de electrólise da água.

A eficiência alcançada, dependerá em parte da cinética das reacções de libertação de H_2 e O_2 , e redução do O_2 . E, se o H_2 é um combustível electroquímico para o qual são

necessários pequenos sobrepotenciais para o processo ocorrer a uma velocidade elevada, mesmo em eléctrodos de níquel ou óxido de níquel, o mesmo não acontece com as reacções de oxigénio. Por exemplo, para a de redução de O_2 tanto em meio ácido quanto em meio básico, usualmente as densidades de corrente de troca são da ordem de $10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$. Ao passo que a densidade de corrente de troca para a libertação de H_2 sobre Ni é $1,1 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ [31]. Porém, como o O_2 é um combustível que existe no ar, utilizá-lo apresenta, dentre outras, a vantagem de não ser necessário transportá-lo, o que contribui para reduzir o custo global da célula [6].

Eléctrodos massivos raramente são utilizados na indústria e por regra, os eléctrodos industriais são feitos sobre um suporte inerte apropriado (é muito comum o Ti) revestido de um filme fino (de apenas alguns microns de espessura) do electrocatalisador. Devido à sua estrutura, estes eléctrodos são frequentemente designados por eléctrodos activados. Cada componente desempenha um papel bem definido, sendo que a sua acção depende da estrutura cristalina e electrónica [32].

A chave da electrocatálise é a dependência da velocidade de reacção com a natureza do material de eléctrodo. A indústria vê a electrocatálise como uma ferramenta para melhorar a performance dos eléctrodos tradicionais e diminuir os custos operacionais e a eficiência da geração de energia eléctrica [32].

Um aspecto muito importante a ser considerado é a estabilidade do eléctrodo, porque se as suas propriedades forem alteradas em funcionamento, perderá eficiência, aumentando as perdas de energia da célula. Este comportamento está relacionado com a deterioração da superfície externa do electrocatalisador e/ou do suporte/camada superficial activa no caso dos filmes. O desgaste do catalisador também pode dar-se sem causar efeitos eléctricos visíveis até que o catalisador seja totalmente consumido. Neste caso, apesar do catalisador ser instável, um aumento da tensão da célula apenas será observado quando o eléctrodo colapsar abruptamente [32].

O óxido $LaNiO_3$ tem sido reportado como bom catalisador tanto para as reacções de libertação de O_2 quanto para a reacção inversa, a redução de O_2 [27, 33-35].

1.3. Óxidos do Tipo Perovskite Como Materiais de Eléctrodo

De maneira a ultrapassar as dificuldades no desenvolvimento de eléctrodos bifuncionais de O_2 , inúmeros catalisadores têm sido testados, uma vez que o catalisador é o elemento chave dos eléctrodos bifuncionais [18, 25, 26]. Assim, os objectivos concentram-se em encontrar novos catalisadores para estas reacções que sejam estáveis e activos, mas principalmente que não sejam baseados em metais nobres, devido ao seu elevado custo, o que torna a sua aplicação limitada.

A busca por novos materiais de eléctrodo é incansável na electrocatálise, porém, é difícil encontrar materiais que obedeam a todas os requisitos necessários a um bom electrocatalisador. Têm sido encontrados óxidos de metais de transição que apresentam melhor desempenho que os seus metais tradicionalmente utilizados como eléctrodos [32]. Os óxidos começaram a receber mais atenção após a invenção dos ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]), muito importantes na produção de clóro-álcalis por electrólise aquosa [36].

Desta maneira, os óxidos de metais de transição têm vindo a substituir, pouco a pouco, os electrocalisadores tradicionais, baseados em metais nobres e suas ligas, devido ao seu menor custo e elevada estabilidade. Verifica-se já uma grande aplicação destes materiais na indústria electroquímica, nomeadamente na produção de Cl_2 , H_2 e O_2 em meio alcalino [19, 34, 36, 37]. Para a RLO sabe-se que os óxidos RuO_2 e IrO_2 são bons catalisadores em meio ácido, enquanto que os óxidos com estrutura do tipo espinela e perovskite são aconselhados para meio básico. Esta aplicação justifica-se plenamente uma vez que o processo ocorre a velocidades elevadas em eléctrodos de metais nobres a potenciais anódicos onde já estão presentes filmes de óxidos muito finos [19]. A platina tem sido o catalisador modelo para a RRO nos últimos anos [28]

Actualmente, dentre os catalisadores mais promissores para estas reacções, em meio alcalino, encontram-se os óxidos de metais de transição com estrutura do tipo perovskite, são excelentes alternativas aos metais nobres como catalisadores de baixo custo [21, 27, 34, 35, 38].

Esta estrutura é adoptada frequentemente por materiais com estequiometria ABO_3 , onde A designa geralmente um catião de metal terra rara (lantanídeo) ou metal alcalino terroso e B é um metal de transição [34, 39, 40]. Estes óxidos são bastante atractivos devido à sua actividade catalítica relativamente elevada, simplicidade de preparação, larga disponibilidade e baixo custo se comparados com os metais nobres, para além de possuírem boa estabilidade térmica e à corrosão [25, 28, 38, 41, 42].

Centenas de materiais com estequiometria do tipo ABO_3 adoptam a estrutura perovskite cúbica ou uma versão levemente distorcida desta. O número de coordenação do catião B é 6 enquanto que o do catião A é 12. Na notação ABO_3 o catião A é convencionalmente o maior dos dois iões metálicos: por exemplo, em $SrTiO_3$ ($r(Sr^{2+}) = 1,52 \text{ \AA}$ e $r(Ti^{4+}) = 0,745 \text{ \AA}$), o estrôncio é o catião A e o titânio o catião B. Usualmente os catiões A e B possuem estados de oxidação 2+ e 4+ respectivamente, mas podem existir estruturas com estados 3+/3+ ou 1+/5+ [43]. Na figura 3 apresenta-se uma ilustração do arranjo cristalino de uma estrutura do tipo perovskite cúbica, ABO_3 .

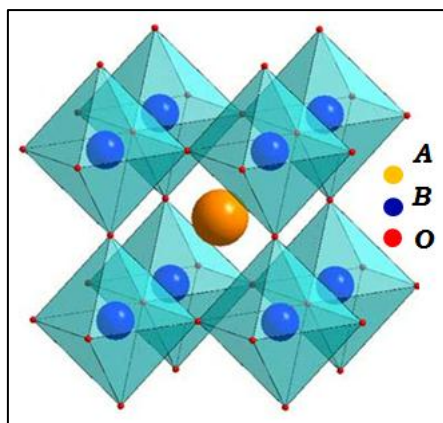


Figura 3: ilustração do arranjo cristalino de um material com uma estrutura do tipo perovskite cúbica [39].

Estes materiais possuem ainda, uma elevada flexibilidade de composição para possível modelagem das propriedades catalíticas específicas, uma vez que podem tolerar significativas substituições parciais e não-estequiometria e manter a estrutura [41]. Assim, é possível variar as características físico-químicas das perovskites através

da introdução ou substituição de outros catiões na sua estrutura, o que permite de uma certa maneira escolher as características deste tipo de material [34].

Devido à grande variedade de metais de transição existentes e das hipóteses de combinação na formação de óxidos, bem como dos diferentes métodos de síntese e de preparação de eléctrodos, esta é uma via de exploração de materiais para utilização em electrocatálise, com características físico-químicas adequadas para este tipo de aplicação.

É importante realçar que do ponto de vista electrocatalítico, o critério para escolher um óxido misto apropriado para aplicações práticas envolve o compromisso entre actividade electrocatalítica, estabilidade termodinâmica, resistência à corrosão e custo de fabrico sendo importante que o material de eléctrodo seja estável nas condições de trabalho, pois a sua degradação acarretará perda de eficiência do dispositivo [44, 45].

1.4. Metodologia de Preparação do Catalisador

A metodologia usada na preparação dos catalisadores tem grande influência nas suas características, pois os efeitos dos procedimentos de preparação e condições de calcinação são aspectos relevantes, que desempenham um papel importante nas propriedades catalíticas do material [40]. Por isso, a metodologia de síntese deve ser escolhida com cuidado, de maneira a obter um catalisador, com características adequadas para a aplicação desejada.

Uma das metodologias usadas na preparação de óxidos do tipo perovskite é a via húmida de auto-combustão, também conhecida por método de Pechini. Esta técnica permite um bom controlo de estequiometria, reprodutibilidade e homogeneidade, se comparada aos métodos cerâmicos tradicionais [40]. Os métodos por via húmida são mais adequados pois permitem preparar pós cristalinos homogéneos, muito finos, sem decomposição intermediária, e/ou passos de calcinação que são requeridos por outras vias sintéticas convencionais [46].

Para produzir qualquer óxido metálico por síntese de combustão, é preparada uma solução aquosa contendo nitratos do metal desejado e a quantidade adequada de *fuel*, sendo a solução aquecida, fazendo com que a mistura reaccional perca água gradualmente, e a solução aquosa se transforma num gel, que posteriormente entrará em combustão. O aumento da temperatura provoca a rápida combustão da mistura havendo a libertação de uma grande quantidade de gases, fenómeno este que está associado ao aumento da área superficial do pó obtido [46].

A síntese por combustão tem a vantagem de ser exotérmica, rápida e dar origem a reacções químicas auto-sustentáveis entre os sais metálicos e um combustível orgânico adequado, onde a maior parte do calor requerido para a síntese é fornecido pela própria reacção. Este método poderá também apresentar baixo custo se comparado aos métodos cerâmicos. Poderá, contudo, haver necessidade de calcinação posterior de maneira a se obter a fase desejada com pureza adequada. O inconveniente do método é a emissão de gases nocivos e/ou poluentes (NO_x) produzidos durante a combustão [46].

1.5. Metodologia de Preparação dos Eléctrodos

Para a obtenção de eléctrodos com elevada actividade catalítica para as reacções electroquímicas de O_2 é determinante o método escolhido para a sua preparação. O método deve favorecer a actividade catalítica para a reacção desejada e proporcionar um filme com boa aderência no substrato escolhido.

A escolha e preparação do substrato também são fundamentais, uma vez que a melhoria na actividade catalítica do material pode resultar de efeitos sinérgicos entre o filme do catalisador e o substrato.

Um dos materiais utilizados como substrato na preparação de eléctrodos tem sido a espuma de Ni. Esta é uma estrutura de baixa densidade, permeável, composta por poros e ligamentos contínuos que oferecem relações superfície/volume e resistência/peso adequadas, possuindo elevada condutividade eléctrica [47].

O papel de carbono é também muito utilizado como substrato na preparação de eléctrodos de difusão gasosa [17, 48]. Os eléctrodos difusores de gás são camadas de alta porosidade, cuja espessura depende do tipo de célula e pode variar bastante [49]. O carbono possui propriedades estruturais e mecânicas únicas, que o tornam um material ideal para a aplicação em células de combustível. As várias formas de carbono – desde a grafite até materiais compósitos – têm sido utilizados como componentes para células de combustível com sucesso. Neste contexto, o papel de carbono é um candidato adequado para substrato de eléctrodos para células de combustível [48, 49].

Uma das metodologias mais utilizada na preparação de eléctrodos é a técnica de *brush painting*. É uma técnica que utiliza uma “tinta” preparada com o pó do electrocatalisador e um dispersante apropriado que é pincelado sobre o substrato, sendo depois o dispersante decomposto termicamente. Os dispersantes utilizados podem ser o Triton X-100 [50, 51], N-metil-2-pirrolidona [52], glicerol [53] e também misturas de tetrahidrofurano com etanol [54]. O Triton X-100 é o mais utilizado uma vez que possui um preço acessível e promove a formação de filmes com boa aderência ao substrato e que tem sido utilizado sucesso por alguns autores [55-57].

1.6. Interface Óxido/Solução Electrolítica

Através de diversos estudos realizados por Trasatti e colaboradores com diferentes óxidos, ficou evidenciado que estes materiais possuem uma morfologia diferente dos eléctrodos metálicos, implicando algumas peculiaridades no comportamento da interface óxido/solução electrolítica. A diferença relativamente aos metais é não haver aparentemente excesso ou deficiência de electrões envolvidos. Este tipo de comportamento é o causador de algumas vantagens no comportamento electroquímico destes materiais [32, 44, 58, 59].

Diversos factores podem influenciar as características dos filmes de óxido: metodologia de preparação do óxido, temperatura e tempo de calcinação e a metodologia de preparação dos eléctrodos. Isso demonstra o quão importante é a

caracterização superficial do óxido de maneira a correlacionar as suas características superficiais com a sua actividade catalítica [44].

Quando se mergulha um eléctrodo de óxido numa solução electrolítica aquosa, há imediatamente a formação de uma dupla camada resultante da diferença de potencial entre o óxido e a solução. A superfície será coberta por um “tapete” de grupos OH^- , cuja concentração dependerá da natureza do óxido e do pH da solução. O equilíbrio estabelecido nesta interface é baseado num equilíbrio ácido – base dos grupos OH^- presentes em solução que podem comportar-se como ácidos ou base fracas, dependendo do pH da solução. As propriedades ácido-base da superfície do óxido dependem da natureza da interacção M-OH , ou seja, da interacção do grupo OH^- com o sítio activo do electrocatalisador (sendo M um metal de transição presente no óxido). Assim, as interacções M-OH são muito importantes, porque a força desta ligação exercerá grande influência na actividade catalítica do óxido [32, 44].

Em soluções alcalinas as superfícies dos óxidos estão carregadas negativamente enquanto que em soluções ácidas positivamente. Na figura 4 apresenta-se uma imagem representativa de uma interface óxido/solução electrolítica.

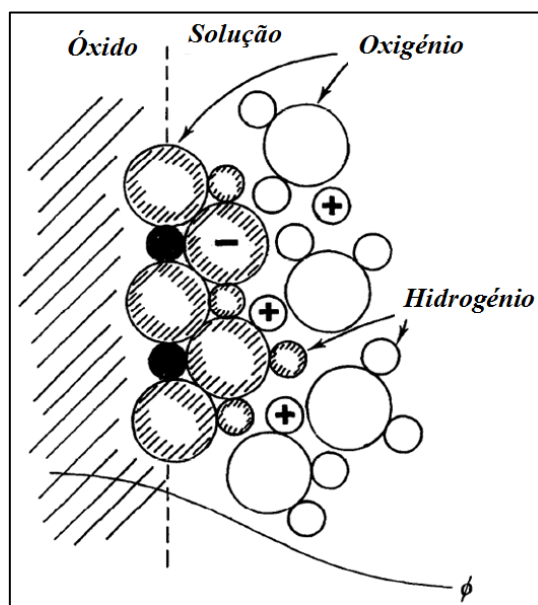


Figura 4: esquema de uma interface óxido/solução electrolítica (círculos a preto: catiões metálicos) mostrando a superfície carregada positiva e negativamente formada pela dissociação ácido – base na superfície [58].

Esta situação é facilmente visualizada no caso da electrocatálise para a libertação de O_2 , pois os intermediários envolvidos no processo são de facto espécies oxigenadas (isto é, grupos OH^-) ligados a sítios activos do óxido.

As evidências acumuladas através de investigação em química do estado sólido e estrutural sugerem que a camada que constitui a parte activa do óxido possui uma morfologia do tipo “lama-rachada” causada principalmente pelos choques térmicos a que o material é submetido. Tal característica é em princípio favorável porque dará origem a uma superfície com elevada área superficial macroscópica. Contudo, pode ser a fonte de alguns problemas, tais como o não completo revestimento do substrato e problemas de aumento de resistividade do óxido [32]. Isso pode ser um problema se o substrato for um metal, pois este será passivado e poderá dar origem a um filme isolador, o que aumentará a queda óhmica do sistema. Na tentativa de ilustrar a morfologia típica dos óxidos apresenta-se um esquema na figura 5 [28, 44]:

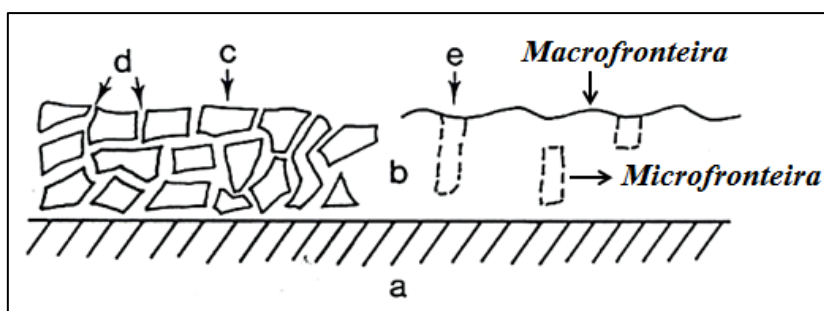


Figura 5: esquema da morfologia de um filme de óxido (b) depositado sobre um suporte (a). Cristalites (c), fronteiras de grão (d) e poros (e) são destacados [28].

Pode-se notar que em geral, os óxidos possuem poros na sua morfologia, ou seja, ela não é contínua, existindo dois tipos de fronteiras: as macrofronteiras e as microfronteiras. As macrofronteiras são as fronteiras mais externas, onde a interface do electrólito está em contacto directo com o electrólito, e as microfronteiras são provenientes dos poros e falhas, em que grãos no interior do filme estão em contacto

também com o electrólito. As cristalites são separadas por regiões altamente defeituosas chamadas fronteiras de grão [44].

Enquanto os factores da macrofronteira externa do óxido são bem compreendidos, (onde há a formação de um “tapete” de OH^- na superfície do óxido, devido à quimissorção de moléculas de água), pensa-se que as microfronteiras existem devido a uma penetração substancial de hidrogénio que tem sido detectada por técnicas nucleares [44].

Há que levar em consideração então, a existência de três interfaces diferentes neste tipo de eléctrodos:

- i. Macrofronteira óxido/solução caracterizada pela superfície macroscópica externa (resultante do contacto da macrofronteira com o electrólito);
- ii. Microfronteira óxido/solução ao longo das paredes dos poros e lacunas inter-cristalites (resultante do contacto da microfronteira com o electrólito);
- iii. A fronteira óxido/suporte que poderá ter uma influência substancial na *performance* dos eléctrodos, uma vez que podem formar-se filmes isolantes entre o óxido e o suporte.

No caso das camadas rachadas, a resistividade é duas ordens de magnitude maior, apesar da composição química não ser muito diferente. Isso sugere que as causas da resistividade estão principalmente concentradas nas regiões intergranulares, e a condutividade toma lugar como um mecanismo de saltos de grão em grão como no caso das resistências em materiais cerâmicos [32].

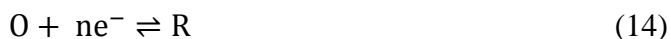
Portanto, a condução aparentemente activada está relacionada com o efeito de túnel dos electrões através da lacuna entre dois grãos: quanto maior é a lacuna, menor é a condutividade e maior é a barreira de energia aparente. Isso pode explicar o efeito da temperatura de calcinação na morfologia da camada de óxido. Óxidos compactos possuem maiores interfaces entre os grãos, em contacto próximo uns com os outros (elevada cristalinidade e elevado grau de sinterização) [32].

A existência das fronteiras de grão e das microfronteiras nos filmes de óxidos tem influência nos parâmetros voltamétricos para estes tipos de eléctrodos, principalmente para varrimentos realizados a elevadas velocidades de varrimento de potencial que excluíram estes defeitos. Isso é evidenciado numa maior separação de picos anódico e catódico bem como nos estudos voltamétricos em regiões capacitivas para estimativa de área superficial, onde distorções nos voltamogramas, são visualizadas para elevadas velocidades de varrimento. Esse é um efeito causado em conjunto pelo somatório das resistências do electrólito (entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência), resistência do filme devido à existência de fronteiras de grãos juntamente com a possível formação de um filme entre o substrato e o filme óxido, que pode ser isolador ou não.

1.7. Reacções de Eléctrodo

1.7.1. Aspectos Gerais

Considerando uma reacção de redução na superfície de um eléctrodo onde uma espécie oxidada, O, se converte numa espécie reduzida, R, sendo ambas completamente solúveis e estáveis num electrólito inerte:



Neste caso, a reacção (14) que se dá no eléctrodo é uma sequência de passos básicos sendo que para manter a corrente é essencial manter o fluxo do reagente, O, à superfície do eléctrodo e remover o produto, R, bem como assegurar que a transferência electrónica ocorra. Assim, em condições experimentais, os passos da reacção (14) são:

1. A espécie O, por difusão, deve deixar o interior da solução e alcançar a superfície do eléctrodo, processo controlado por transferência de massa;
2. Uma vez que a espécie O está na superfície do eléctrodo dá-se a transferência electrónica, convertendo O na espécie R.
3. A espécie R deixa a superfície do eléctrodo e vai por difusão para o interior da solução, processo controlado por transferência de massa.

Estes passos estão ilustrados na figura 6:

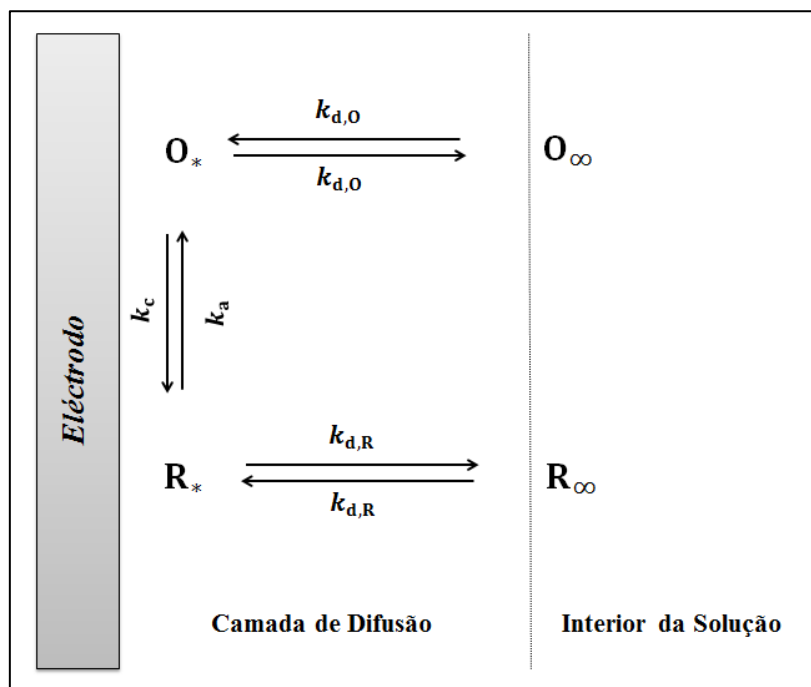


Figura 6: esquema simplificado para uma reacção de oxidação-redução numa superfície de eléctrodo [20].

A velocidade da reacção de redução será traduzida na corrente catódica, sendo que um aumento na velocidade resultará num aumento da corrente. A corrente será determinada pela velocidade de reacção da sequência global que é dependente do passo mais lento.

Assumindo que a transferência electrónica ocorra na superfície do eléctrodo, muitas vezes há a interacção dos reagentes, intermediários ou produtos através de adsorção. Em electrocatálise, a adsorção de intermediários é um passo chave uma vez que a sua presença na superfície pode fornecer caminhos de energia mais baixa para a reacção [60].

O afastamento do potencial do eléctrodo do equilíbrio pela passagem de uma corrente faradaica é chamado de polarização. O valor de sobrepotencial traduz o afastamento do potencial de equilíbrio da reacção, e é determinado por [61]:

$$\eta = E - E_e \quad (15)$$

O valor de densidade de corrente de troca, i_0 , é um importante parâmetro da reacção de eléctrodo e é definido como o valor de densidade de corrente no equilíbrio, portanto, quando $\eta = 0$. A equação fundamental dos processos de eléctrodo, que relaciona estas grandezas é a equação de Butler-Volmer [60]:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (16)$$

i – densidades de corrente

i_0 – densidade de corrente de troca

α_A e α_C – coeficientes de transferência anódico e catódico

n – número de electrões transferidos no processo de eléctrodo

F – constante de Faraday

η – sobrepotencial

R – constante universal dos gases

T – temperatura

Os processos de eléctrodo são classificados como reversíveis ou irreversíveis, dependendo do valor da constante de velocidade do processo. Para que um processo irreversível aconteça a uma velocidade apreciável é necessário aplicar um potencial muito superior ao potencial de equilíbrio. Inversamente, no caso dos processos reversíveis atingem-se correntes elevadas para potenciais próximos do equilíbrio. Estes factos são evidenciados nas curvas E vs. i , onde se pode observar as respostas de um sistema rápido e um lento ilustradas na figura 7:

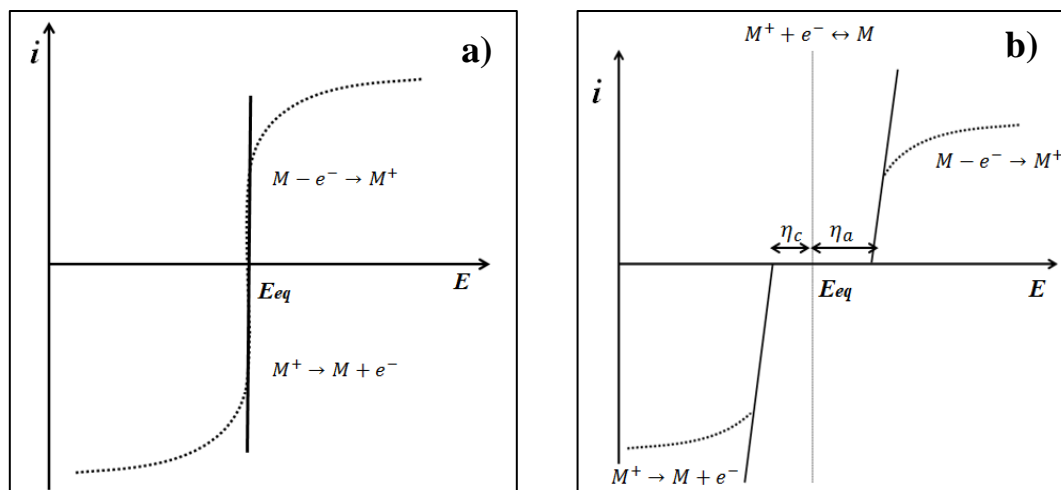


Figura 7: exemplos de curvas de polarização para um processo reversível (a) e irreversível (b).

São vários os parâmetros que podem influenciar a velocidade das reacções de eléctrodo, tais como pressão, temperatura, potencial, corrente, propriedades da solução electrolítica etc, sendo que todos devem ser controlados de maneira a se fazer um estudo adequado da reacção de eléctrodo.

1.7.2. Cinética dos Processos de Eléctrodo

A cinética estuda como a velocidade varia em função das diferentes condições e quais os mecanismos de desenvolvimento de uma reacção [62]. Assim, o estudo da cinética dos processos de eléctrodo tem como objectivo encontrar materiais capazes de catalisar as reacções de interesse diminuindo as perdas de energia relacionadas com os processos de eléctrodo.

Para a caracterização da actividade catalítica dos materiais é necessário obter os parâmetros cinéticos dos processos de eléctrodo para as reacções de interesse. Porém estudos cinéticos e termodinâmicos só podem ser realizados em condições de irreversibilidade ou quási-reversibilidade do sistema [20, 63]. Levando em conta que uma reacção irreversível é aquela onde a reacção inversa ocorre a uma velocidade muito baixa, pois uma barreira cinética elevada tem de ser transposta.

Uma maneira relativamente simples de alcançar estas condições e determinar estes parâmetros são os métodos de estado estacionário. Sob condições de estado estacionário processos de transferência electrónica com baixas constantes de reacção padrão, k_θ , são irreversíveis, ou seja, quando há passagem de corrente no eléctrodo a transferência electrónica não é suficientemente rápida para manter o equilíbrio Nernstiniano na superfície do eléctrodo. Para baixos valores de sobrepotencial, consequentemente, tem-se baixas densidades de corrente, e uma vez que a mudança química na vizinhança da interface é mínima as concentrações de O e R na superfície do eléctrodo não são muito diferentes das concentrações destas espécies no interior da solução.

Assim, as condições de transporte de massa terão efeitos mínimos tanto na concentração das espécies quanto na corrente medida experimentalmente. Desta maneira, pode-se assegurar que o controlo do processo é a transferência electrónica, condição necessária em estudos de cinética electroquímica. As curvas E vs. i obtidas sob condições de estado estacionário são chamadas de curvas de polarização [20, 61].

Traçando curvas de polarização a uma velocidade de varrimento muito baixa, de maneira a permitir que o eléctrodo se aproxime do estado estacionário, os parâmetros cinéticos podem ser obtidos directamente da curva de polarização, utilizando-se as equações de Tafel, que são formas limite da equação de Butler-Volmer (equação (16)). A equação de Tafel para um processo anódico é dada por [63]:

$$\log|i| = \log i_0 + \left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta \right) \quad (17)$$

E para um processo catódico [63]:

$$\log|i| = \log i_0 - \left(\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta \right) \quad (18)$$

Estas equações são aplicáveis para valores de sobrepotencial elevados onde a densidade de corrente do processo desejado é muito maior que a do complementar. Assim, ao obter uma curva de polarização E vs. i em estado estacionário, é possível através de uma representação de Tafel $\log |i|$ vs. η obter os parâmetros cinéticos i_0 e o

declive de Tafel, b . O inverso de b é determinado a partir do declive da recta e o valor de i_0 , para $\eta = 0$ mV [60].

O declive de Tafel é o valor de incremento de potencial necessário para se observar um aumento de dez vezes na densidade de corrente no eléctrodo, e é dado pela equação:

$$b = 2.303 \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \quad (19)$$

que é o inverso do declive da recta obtida na representação de Tafel. A densidade de corrente de troca, i_0 , mede a velocidade da reacção quando $\eta = 0$. O valor de i_0 (ou i a um valor de η constante) é uma propriedade extensiva e mede a actividade catalítica, enquanto que b é uma propriedade intensiva e o seu valor é determinado pelo mecanismo da reacção. Para que um material tenha aplicação em electrocatálise deve apresentar elevados valores de i_0 , acompanhado de um declive de Tafel tão baixo quanto possível para a reacção desejada.

Apesar de b ser um parâmetro intensivo, a sua relação com a actividade catalítica não é simples. De facto, se o valor de b muda ao longo de uma série de eléctrodos, a actividade catalítica varia pois uma mudança no mecanismo é normalmente resultado de diferentes interacções intermediário – catalisador. Contudo, se o valor de b é constante numa série de eléctrodos, a actividade catalítica pode ser diferente apesar de o mecanismo se manter constante e então estamos de volta à análise dos valores de i_0 como o único parâmetro que poderá permitir uma avaliação da actividade catalítica. Portanto, apenas se podem comparar valores de i_0 de materiais que possuem o mesmo valor de b .

Uma vez que i_0 é um parâmetro extensivo dependente da área superficial electroquimicamente activa do material, uma maneira útil de se estudar este parâmetro é o cálculo da densidade de corrente de troca real, i_{0R} , que será dado por:

$$i_{0R} = \frac{i_0}{R_f} \quad (20)$$

esta normalização tornará a densidade de corrente, de certa forma, um parâmetro intrínseco, uma vez que permitirá eliminar factores geométricos relativos à área superficial do eléctrodo.

A libertação anódica de O_2 serve, muito bem, para exemplificar a importância do estudo das propriedades electrocatalítica de um material pois esta reacção é bastante exigente e a cinética é sensível às mais pequenas variações nas propriedades superficiais dos eléctrodos. Assim, pequenas mudanças na superfície dos materiais de eléctrodos podem ter efeito significativo na actividade catalítica do material.

Contudo, a avaliação das propriedades electrocatalíticas de um material somente poderá ser feita através de comparações com outros materiais. Em electroquímica, é habitual a actividade electrocatalítica ser comparada em termos de corrente a um dado valor de potencial. A actividade catalítica de materiais diferentes só pode ser comparada de uma maneira relativa, uma vez que podem ser preparados de maneiras diferentes.

Os efeitos electrocatalíticos de um material de eléctrodo dependerão tanto de factores electrónicos quanto de factores geométricos relacionados ao material. O primeiro está relacionado com composição química e estrutural e do material de eléctrodo, e o segundo relaciona-se com a extensão da área superficial. Não é fácil separar os dois efeitos, apesar de ambos serem benéficos. Para se separar efeitos electrónicos de geométricos é necessário analisar as propriedades intensivas. É de primária importância desenvolver uma estratégia na caracterização de materiais de maneira a estar apto a avaliar e compreender a origem e natureza da actividade electrocatalítica, pois isso permitirá escolher os melhores electrocatalisadores. Um material puro oferece pouca possibilidade de melhoria. Factores capazes de melhorar a actividade de eléctrodo incluem o estado de oxidação do metal, a estrutura cristalina, *adátomos*, monocristais dispersos, modificação e composição superficial [19].

1.7.3. Queda Óhmica: Sua Eliminação

A queda óhmica é um problema que surge devido à existência de resistências à passagem de corrente eléctrica na interface eléctrodo/solução electrolítica, e caracteriza-

se pelo desvio da idealidade de comportamento de uma célula. Este fenómeno está associado a efeitos resistivos do próprio material de eléctrodo aliados à resistência da solução electrolítica.

Usualmente os efeitos de queda óhmica são mais significativos em eléctrodos capazes de debitar elevadas densidades de corrente uma vez que é dada por Ri . A existência de queda óhmica poderá contribuir para o desvio da linearidade das representações de Tafel para valores elevados de sobrepotencial, dificultando o estudo da actividade catalítica do material [64].

Em eléctrodos de óxidos tanto a morfologia dos filmes quanto as elevadas densidades de corrente debitadas conduzem à desvios à linearidade nas representações de Tafel para elevados valores de densidades de corrente. Estes desvios poderão ser causados por duas razões diferentes:

- i. Presença de queda óhmica;
- ii. Mudança de mecanismo na reacção de libertação de O_2 – existência de dois declives de Tafel diferentes.

Há tratamentos matemáticos que permitem concluir qual das duas hipóteses será verdadeira. Este tratamento foi desenvolvido por Trasatti e colaboradores [64-66] e está dividido em duas etapas, onde a primeira permite distinguir entre os dois efeitos e a segunda fornece o declive de Tafel corrigido para a queda óhmica e o valor de resistência total presente na interface.

Este tratamento é feito admitindo uma relação do potencial aplicado ao eléctrodo e da corrente, descrita pela equação (21):

$$E = a + b' \ln i + Ri \quad (21)$$

onde a é uma constante, $b' = b/2,303$ e R a resistência não compensada. O valor de R , representado na equação, engloba quer a resistência da solução quer a queda óhmica através da camada de óxido, incluindo a eventual resistência de contacto entre o óxido e o suporte.

Na primeira etapa do tratamento, a queda de potencial é estimada prolongando a zona linear da linha de Tafel até valores mais elevados e medindo a diferença de potencial, ΔE , entre os pontos experimentais e o prolongamento feito, a corrente constante. No caso de o desvio ser devido só à queda óhmica, a representação de ΔE vs. i deve dar origem a uma representação linear que passa na origem dos eixos. Se os desvios forem devidos a outros efeitos, não se deve verificar linearidade.

Diferenciando a equação (21) relativamente a corrente obtém-se a equação (22):

$$\frac{dE}{di} = \frac{b}{i} + Ri \quad (22)$$

Assim na segunda etapa do tratamento, faz-se uma representação de $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ (onde ΔE é a variação de potencial entre dois pontos experimentais consecutivos e Δi é a variação de densidades de corrente respectiva) em função de $1/i$ deve resultar uma linha recta cujo declive é o declive de Tafel corrigido e a ordenada na origem R . O valor de $1/i$ deve ser escolhido a meio de Δi . O valor da resistência obtido deverá ser o utilizado para corrigir a curva de polarização.

No caso da existência de um único valor de R , aumentando com a densidade de corrente, a representação deve mostrar um aumento em $\Delta E/\Delta i$ para $1/i \rightarrow 0$.

CAPÍTULO 2

Procedimento Experimental

2. Procedimento Experimental

Neste capítulo são apresentados todos os detalhes relacionados com o desenvolvimento do trabalho experimental levado a cabo neste trabalho, tais como reagentes, materiais utilizados, assim como uma breve descrição das técnicas de caracterização usadas.

O óxido com estrutura do tipo perovskite LaNiO_3 foi preparado através de uma técnica de autocombustão e caracterizado através de difracção de raios-X de pó (DRX) e microscopia. Foram realizados estudos de isotérmicas de adsorção de azoto pelo método BET para determinação da área superficial do pó.

Os eléctrodos foram preparados utilizando-se uma técnica de *brush painting* em substrato de espuma de níquel e eléctrodos de difusão gasosa em substrato de papel de carbono. Foram utilizados como electrocatalisadores o LaNiO_3 , e uma mistura de LaNiO_3 com 5% em massa de nanopartículas de Pt-Ru dispersos em carbono. Foi estudada a influência da carga de óxido LaNiO_3 nas características dos eléctrodos preparados nos dois substratos diferentes. Os eléctrodos que se mostraram adequados foram testados como ânodos para a RLO.

Os eléctrodos preparados foram caracterizados por técnicas microscópicas e electroquímicas (técnicas voltamétricas e cronoamperometria).

2.1. Materiais e métodos

2.1.1. Reagentes

Durante a realização deste trabalho foram utilizados os reagentes listados na tabela 2 onde se encontram todas as informações que dizem respeito aos reagentes.

Tabela 2: lista de reagentes utilizados no decorrer do trabalho experimental desenvolvido.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Massa Molecular / g mol⁻¹</i>	<i>Pureza / %</i>	<i>Fabricante</i>
Óxido de Lantânio	La ₂ O ₃	325,81	99	Riedel-de-Häen
Níquel	Ni	58,71	99.8	Riedel-de-Häen
Ácido Nítrico	HNO ₃	63,01	69	Sigma-Aldrich
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	210,14	99	Sigma-Aldrich
Triton X-100	(C ₂ H ₄ O) _n C ₁₄ H ₂₂ O n ~ 9,5	~ 625	P.A.	Fluka-Chemie
Espuma de Niquel	Ni	*	*	Goodfellow
Preto de Carbono Vulcan XC-72	C	*	> 99	Cabot
Nanopartículas de Pt-Ru em Carbono	*	*	*	E-TEK
Hidróxido de Potássio	KOH	56,11	85	Sigma-Aldrich
Nitrato de Potássio	KNO ₃	101,11	99	Merck
Papel de Carbono	*	*	*	Toray

2.1.2. Preparação do catalisador

Para ser levada a cabo, a síntese por combustão necessita dos precursores metálicos, um agente oxidante e um combustível (*fuel*). Estes reagentes foram dissolvidos numa solução aquosa que após homogeneizada, foi transferida para uma cápsula de porcelana e colocada num banho de areia, onde ocorrer a síntese propriamente dita.

O precursor metálico utilizado como fonte de lantânio foi o óxido de lantânio – o qual foi sujeito a um tratamento térmico prévio, de uma noite, a 900 °C. Isso é necessário porque este é um óxido que se hidrata e carbonata com muita facilidade. Como fonte de níquel foi utilizado níquel e como oxidante ácido nítrico. Como combustível orgânico usou-se o ácido cítrico, em número de moles equivalente ao somatório do número de moles de lantânio e níquel.

Uma vez que todos os precursores metálicos, juntamente com o combustível foram dissolvidos em água destilada, a mistura foi colocada num banho de areia, onde se deu a combustão. A temperatura atingida no banho era próxima dos 350 °C. Após a combustão verificou-se que o material obtido era amorfo, apresentando ainda algum material orgânico advindo do combustível.

Assim, foram necessárias calcinações posteriores de maneira a se obter a fase cristalina desejada e com pureza adequada. O precursor do óxido LaNiO_3 passou por dois aquecimentos subsequentes, sendo um com duração de 6 h a 600 °C e outro com duração de 12 h a 900 °C, respectivamente.

2.1.3. Preparação dos eléctrodos

Para a preparação dos eléctrodos sobre espuma de níquel, utilizou-se a técnica de *brush painting*, tendo sido preparada uma tinta em que o catalisador foi disperso em Triton X-100 e pincelado sobre o substrato já limpo e preparado para receber o filme. O substrato de espuma de níquel foi limpo com ácido nítrico diluído (50% v/v), lavado com água bidestilada, e com acetona em banho de ultrassons.

Após a pincelagem de cada camada da tinta, foi feita a decomposição do dispersante, através de um tratamento térmico a 400 °C durante 3 h, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 1,77 °C/min.

Os eléctrodos que foram preparados com a mistura do óxido e 5% em massa de nanopartículas de Pt-Ru dispersas em carbono foram preparados exactamente da mesma maneira.

Os eléctrodos de difusão gasosa, constituídos por três camadas sobre papel de carbono foram preparados no LNEG de acordo com a seguinte metodologia:

1. Camada difusora: $2 - 3 \text{ mg cm}^{-2}$ mistura de carbono + isopropanol + teflon (PTFE); tratamento térmico a 280°C durante 30 min e 350°C durante 30 min.

2. Camada catalítica: 1 mg cm^{-2} de catalisador (cerca de 0,375 mg de mistura catalisador + isopropanol + Nafion 5%); tratamento térmico a 50°C durante 10 min.

3. Camada de Nafion 1%: $0,6 - 0,8 \text{ mg cm}^{-2}$ de Nafion 5% + Isopropanol; tratamento térmico a 50°C durante 5 min.

Na figura 8 estão apresentadas imagens de microscopia óptica dos dois tipos de substrato utilizados na preparação dos eléctrodos.

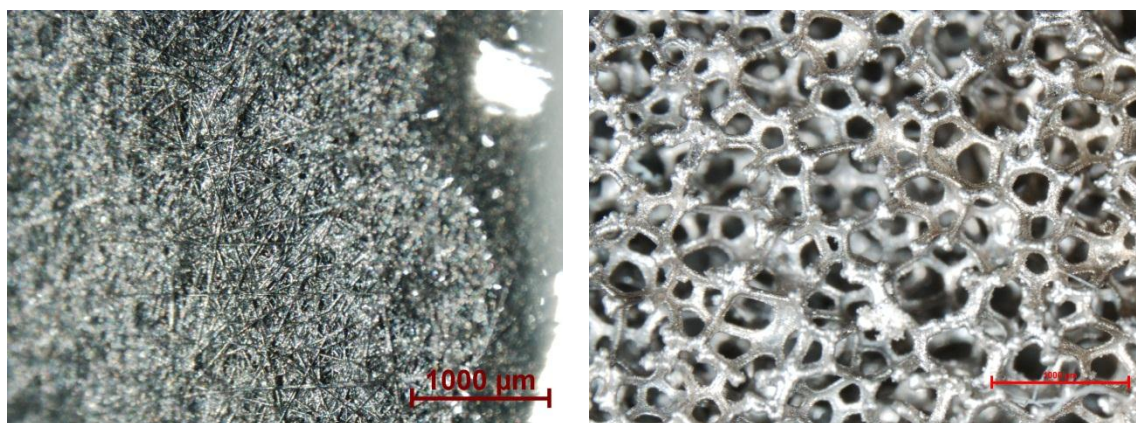


Figura 8: imagens de microscopia óptica dos substratos utilizados, com ampliações de $30\times$.

2.1.4. Estudos Electroquímicos

Para a concretização deste trabalho foram preparados eléctrodos de filmes do óxido LaNiO_3 de três maneiras diferentes:

1. Sobre substrato de espuma de níquel, designados por Ni/LaNiO_3 .
2. Com a adição de 5% m/m de nanopartículas de Pt-Ru dispersas em carbono sobre substrato de espuma de níquel, designados por $\text{Ni/LaNiO}_3 + \text{Pt-Ru}$.
3. Sobre substrato papel de carbono, designados por PC/LaNiO_3 .

Foram preparados sete eléctrodos Ni/LaNiO₃ com aproximadamente mesma carga de óxido (m_{ox}) de maneira a verificar se havia reprodutibilidade nos resultados obtidos. Destes, cinco foram estudados electroquimicamente, um foi estudado por SEM e outro por AFM. Também foram estudados os efeitos, nas suas características electroquímicas destes eléctrodos com a variação da carga de óxido. Para estes estudos, foram preparados adicionalmente dois lotes eléctrodos com carga de óxido aproximada e variando de ~ 20 a 170 mg cm^{-2} .

No estudo dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru foram preparados seis eléctrodos, tendo sido cinco caracterizados electroquimicamente e um estudado por SEM-EDS. De maneira a fazer o estudo completo dos eléctrodos, foram preparados ainda eléctrodos contendo apenas as nanopartículas de Pt-Ru dispersas em carbono sobre a espuma de níquel, e eléctrodos com uma mistura de 5% m/m de carbono com a perovskite LaNiO₃.

Foram preparados quatro eléctrodos PC/LaNiO₃ com carga de óxido $\sim 1 \text{ mg cm}^{-2}$, de maneira a verificar se havia reprodutibilidade nos resultados. Para os estudos de efeito da carga foram preparados dois eléctrodos para cada carga de óxido, variando de ~ 1 a 5 mg cm^{-2} .

Os estudos electroquímicos dos eléctrodos preparados envolveram: medidas de E_{oc} , estudos de voltametria cíclica e voltametria linear em estado estacionário.

Utilizou-se uma célula de vidro convencional de três compartimentos e o electrólito utilizado em todos os ensaios foi KOH 1 M. Como contra-eléctrodo utilizou-se uma barra de grafite e como eléctrodo de referência Hg/HgO / 1 M ($0,098 \text{ V vs. SHE}$) *Radiometer*.

Nas medidas do valor de E_{oc} foi utilizado um multímetro Black Star modelo 3225 *Multimeter*.

Nos estudos de voltametria cíclica foi utilizado um potencióstato fabricado na Universidade de Southampton (U.K.), um gerador de onda modelo PPRI Hi-Tek *Instruments England* a um registador PRO1 marca *Kipp Zonen*. Os estudos de

voltametria cíclica foram feitos na gama de potencial entre -500 mV e $+720\text{ mV}$, com velocidade de varrimento igual a 10 mV s^{-1} . Foram realizados inicialmente ~ 20 varrimentos de maneira a permitir que a superfície estabilizasse. A gama de potencial escolhida para estudo na região capacitiva foi de -50 mV a $+50\text{ mV}$, utilizando-se velocidades de varrimento que variam entre os 70 e 2 mV s^{-1} .

Nos estudos de estado estacionário registados voltamogramas lineares iniciando-se em 720 mV e indo até 400 mV , à velocidade de varrimento de 1 mV s^{-1} , tendo sido utilizado um potencióstato/galvanostato ZRA 600 da marca **Gamry**. Para cada eléctrodo foram feitos três ensaios de maneira a verificar a reprodutibilidade.

Nos estudos da reacção de redução de oxigénio os varrimentos foram iniciados no E_{oc} e terminados a -600 mV , com velocidade de varrimento de 1 mV s^{-1} . Os varrimentos foram feitos em atmosfera de N_2 e em O_2 com e sem agitação. A gama de potencial estudada foi escolhida cuidadosamente com base em estudos de eléctrodos de LaNiO_3 fabricados em forma de pastilhas, que apresenta um pico muito bem definido e intenso para a RRO [67].

CAPÍTULO 3

Técnicas de Caracterização

3. Técnicas de Caracterização

3.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

Os pós foram caracterizados estruturalmente por difracção de raios-X de pós, onde foi possível confirmar a presença da fase cristalina desejada com pureza adequada. Esta técnica é fundamental para confirmar o sucesso da síntese, sendo também utilizada para estimar o tamanho médio de partícula do óxido preparado.

As técnicas de caracterização morfológica utilizadas neste trabalho foram a microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia de força atómico (AFM). Estas são técnicas bastante úteis no estudo superficial tanto do pó do óxido quanto dos eléctrodos preparados.

3.1.1. Difracção de Raios-X de Pós

A difracção de raios-X é a técnica de maior importância na determinação da estrutura de fases cristalinas. Para além disso, também permitiu seguir a evolução da reacção de síntese. Esta técnica foi utilizada para caracterizar a amostra do ponto de vista estrutural, pois no estudo de sólidos é fundamental conhecer a estrutura cristalina e a microestrutura de um material para entender suas propriedades.

Os raios-X são radiações electromagnéticas que correspondem a uma faixa de comprimentos de onda do espectro que vai desde 10 nm a 0,1nm (ou 1,0 a 100Å) [62]. Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, os planos dos átomos deste cristal irão funcionar como espelhos, que farão com que o feixe seja reflectido. Esta reflexão ocorre porque o espaçamento entre os planos atómicos de um átomo é da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X [68].

Para que esta técnica de caracterização possa ser utilizada no estudo de um material, este deve ser cristalino. Um material cristalino é aquele no qual os átomos ou iões se encontram ordenados sobre longas distâncias atômicas formando uma estrutura tridimensional bem definida que se repete no espaço formando uma estrutura com uma

geometria específica. A unidade básica de repetição da rede cristalina é chamada célula unitária.

No estudo de agregados policristalinos através do método do pó é utilizada uma amostra que contém um enorme número de pequenas cristalites, tipicamente da ordem de $10^{-7} - 10^{-4}$ m de tamanho, que adoptarão aleatoriamente todas as orientações possíveis. Um feixe de raios-X incidindo sobre uma amostra policristalina difratará em todas as direcções possíveis segundo a lei de Bragg [43].

O fenómeno de difracção está ilustrado na figura 9. A lei de Bragg estabelece as direcções em que ocorre difracção utilizando simplesmente o princípio de interferência construtiva. Esta lei relaciona o comprimento de onda (λ) do feixe, o ângulo de difracção (θ) e a distância entre cada família de planos atómicos da rede cristalina (d) através da equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1, 2 \dots) \quad (23)$$

sendo n a ordem da difracção.

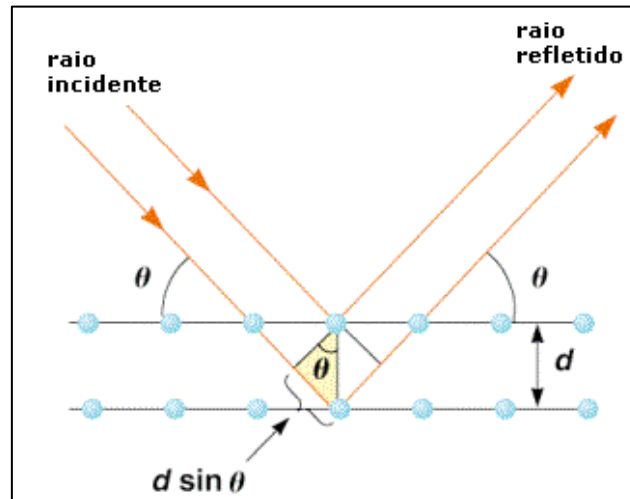


Figura 9: ilustração de um feixe difractado segundo a lei de Bragg.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difractogramas de raios-X de pó, correspondem à difracção do feixe incidente por um

determinado conjunto de planos do cristal, que possuem a mesma distância interplanar, e identificados pelos índices de Miller hkl (reflexões hkl).

A forma do difractograma obtido, por difracção de raios-X de pós, para um material irá depender da estrutura cristalina que ele adopta. Esta estrutura é definida pelo tipo de rede, parâmetros de célula unitária e distribuição dos átomos/iões dentro da célula unitária. O número e as posições, em termos de 2θ , das reflexões depende dos parâmetros de célula, tipo de rede e comprimento de onda utilizado na recolha dos dados, enquanto a intensidade dos picos depende do tipo de átomos presentes e da sua posição na célula unitária [43].

A determinação do tamanho das cristalites – que está intimamente relacionado com a área superficial do pó – pode ser feita através da observação do alargamento dos picos de difracção que diminuem com o aumento das mesmas. Assim, a partir dos difractogramas é possível estimar o tamanho do grão de amostras policristalinas através da equação de Scherrer [43, 69]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (24)$$

onde:

k é uma constante entre 0,9 e 1,0, que depende do tamanho e da forma das cristalites; para um formato aproximadamente esférico utiliza-se normalmente o valor 0,9;

λ é o comprimento de onda da radiação incidente;

B é a largura da reflexão a meia altura (com correcção instrumental);

θ é o ângulo de Bragg relativo à reflexão hkl .

A largura dos picos num difractograma de raios-X está relacionada também com parâmetros instrumentais. Por isso, não se pode fazer o cálculo do tamanho de grão directamente do pico obtido num difractograma. Para a correcção instrumental usa-se geralmente o método de Warren que se baseia na seguinte expressão:

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad (25)$$

onde:

B_a é a largura a meia altura da reflexão hkl da amostra;

B_p é a largura a meia-altura do padrão.

Para o cálculo da largura a meia altura, B , com correcção instrumental, utiliza-se como padrão um composto que tenha cristalites superiores a 10 μm , normalmente silício [43]. O procedimento adequado é fazer a aquisição lenta do pico da amostra escolhido, e nas mesmas condições escolher um pico do Si (um material muito cristalino que não provoca no difratograma o alargamento dos picos devido à estrutura cristalina. Assim o alargamento dos picos dever-se-á a factores instrumentais, permitindo fazer a correcção) numa região de 2θ mais próximo possível do pico escolhido.

Os métodos de determinação do tamanho de cristalites por DRX são aplicáveis a cristalites na faixa de 3 – 100 nm. Os picos de difracção são muito largos para cristalites abaixo de 2 – 3 nm, enquanto que partículas com tamanhos acima de 100 nm a largura dos picos de difracção é muito pequena.

O óxido com estrutura do tipo perovskite LaNiO_3 foi caracterizado com auxílio de um difractómetro Philips PW -1720 com aquisição automática via software APD Philips (Versão 3.6b). Como fonte de raios-X usou-se uma ampola de cobre ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$). Os difractogramas foram obtidos em intervalos de 2θ entre 10° e 85° com passo de $0,020^\circ$ e um tempo de aquisição de 2 s por passo.

3.1.2. Microscopia Óptica

A técnica de microscopia óptica é bastante utilizada na observação de materiais à escala micro e submicro. Para tamanhos característicos menores que submícrons o seu uso torna-se inviável [70, 71]. A formação da imagem está intimamente relacionada com o comprimento de onda da radiação utilizada para observar o objecto, pois de acordo com as leis da óptica não se pode observar um objecto que seja inferior a metade do comprimento de onda da radiação utilizada. Assim, como a gama de comprimento da

luz visível começa a 400 nm (4×10^{-5} cm), não se pode obter imagens de objectos menores que 2×10^{-5} cm.

Esta técnica envolve a passagem de luz visível transmitida pela amostra para uma ou mais lentes, permitindo a visualização da mesma. A imagem resultante pode ser observada directamente a olho nu, por fotografia ou por captura digital.

Apesar de ser uma técnica bastante antiga, a sua utilização pode ser de grande valia na observação da superfície dos eléctrodos preparados uma vez que permitirá visualizar detalhes que não seriam vistos apenas a olho humano. Porém esta técnica apresenta como limitação a baixa resolução.

O microscópio óptico utilizado foi um SMZ 1500 FT da marca Nikon.

3.1.3. Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energias

Actualmente, existem técnicas que permitem obter imagens com melhor resolução e ampliação do que a microscopia óptica, nomeadamente a Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Microscopia de Força Atómica (AFM). O poder de resolução da SEM é da ordem dos 10 nm, e a ampliação pode atingir valores da ordem de $20.000 \times$ [72].

Os microscópios electrónicos são instrumentos que permitem a observação e caracterização de um material com base nas radiações resultantes da interacção da superfície com um feixe de electrões. Esse feixe de electrões é acelerado, apresentando um comportamento ondulatório associado a um comprimento de onda que decresce com o aumento da energia cinética, chegando a tomar um valor inferior a 0,1 nm nas condições comuns de aplicação em microscopia electrónica. O feixe de electrões colide com a superfície da amostra provocando a libertação de electrões secundários. É a partir destes electrões que se obtém a imagem da superfície. Este feixe é móvel e varre toda a superfície da amostra, podendo-se obter uma imagem completa da superfície do objecto observado.

As imagens produzidas pelos electrões secundários são o modo de observação mais utilizado em SEM. Os electrões secundários são os electrões ejectados dos átomos da amostra por efeito das colisões não elásticas com os electrões do feixe. Estes electrões são ejectados direccionalmente em função da topografia da amostra e a intensidade da emissão depende da natureza química da amostra. Como o detector se localiza num dos lados da câmara de observação, a intensidade do sinal recolhido é maior para os pontos das superfícies viradas para o detector. Por este motivo, o método é ideal para revelar a topografia das superfícies.

Portanto, a intensidade do sinal reflecte não apenas a topografia da amostra, mas também a sua composição química, sendo esta análise possível somente quando a diferença nos números atómicos (Z) é elevada.

As amostras a serem observadas por SEM devem obedecer a algumas condições:

- Estabilidade nas condições de alto vácuo (cerca de 10^{-4} Pa);
- Condutividade eléctrica superficial (o que pode ser feito através da aplicação de um revestimento condutor);
- Estabilidade física e química nas condições de observação/interacção com o feixe electrónico.

Um microscópio electrónico de varrimento integrado a uma unidade de detecção de raios-X (EDS) apresenta grande utilidade na caracterização de diferentes tipos de materiais de aplicação tecnológica.

A técnica de espectroscopia de dispersão de energias (EDS) é bastante útil no estudo e caracterização microscópica de materiais, pois permite a caracterização química da amostra em termos de composição. Usualmente a análise por EDS é feita em conjunto com a observação da morfologia por SEM.

O mesmo feixe de electrões utilizado para obter a imagem da superfície no microscópio electrónico de varrimento, provoca a excitação dos electrões mais externos dos átomos/iões constituintes, provocando transições dos electrões entre os níveis

energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, libertam a energia na forma de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse electrão, resultando no espectro de EDS. Como o comprimento de onda emitido é característico de um determinado átomo, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos presentes naquele local e assim identificar em instantes que elementos estão presentes na amostra.

O resultado que se tem é um espectro de raios-X emitidos pela amostra “varrida” com o feixe de electrões. Em princípio, todos os elementos de número atómico entre 4 (Be) a 92 (U) podem ser detectados, mas nem todos os aparelhos estão equipados para detectar elementos leves ($Z < 10$). A análise qualitativa passa pela identificação das linhas que surgem no espectro, o que é relativamente simples devido à simplicidade do espectro de raios-X. A análise quantitativa (determinação da percentagem relativa dos elementos presentes na superfície) consiste na análise da intensidade das riscas para cada elemento presente na amostra utilizando padrões de calibração de composição conhecida. Para além disso esta técnica permite fazer também um mapeamento de elementos na superfície, e verificar a homogeneidade da amostra [73].

Este método tem especial interesse para a obtenção de uma estimativa de composição e no controlo aproximado da variação relativa da concentração de vários elementos numa região da amostra.

Esta técnica foi utilizada neste trabalho com o objectivo de se obter um mapeamento da superfície dos eléctrodos preparados com o óxido Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

Na caracterização dos filmes preparados foi utilizado um FEG-SEM JSM-7001F da *Jeol*, com resolução de 1.2 nm a 15 kV, com aquisição por computador acoplado a um detector de EDS de elementos leves, modelo INCA 250 da *Oxford*.

3.1.4. Microscopia de Força Atómica

A microscopia de força atómica (AFM) é uma técnica bastante útil na caracterização de superfícies de metais e semicondutores à escala atómica. Uma das grandes vantagens

deste método é a possibilidade de analisar amostras tanto condutoras quanto não condutoras [74, 75], pois ao invés de medir corrente eléctrica, mede força em escala atómica.

O princípio básico desta técnica é a medida de forças ou interacções entre uma sonda e a superfície da amostra. Actualmente, existe a tendência de se combinar AFM com outros tipos de microscopia de maneira a se obter uma caracterização mais completa à escala atómica através da análise das informações obtidas simultaneamente pelos vários métodos.

O seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças de interacção entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações [76].

Os modos de obter as imagens, também chamados de modos de varrimento ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponta e a amostra, no momento do varrimento, e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer.

O equipamento utilizado para aquisição das imagens de AFM foi um microscópio Multimode AFM acoplado a um controlador Nanoscope IIIa da Digital Instruments, Veeco, com aquisição automática por software NanoScope® IIIa (Versão 5.31R1).

3.1.5. Isotérmicas de Adsorção de Azoto (BET)

A adsorção de azoto a 77 K (método Brunauer-Emmett-Teller (BET)) tornou-se o procedimento padrão mais aceite para a determinação da área superficial e distribuição de tamanhos de poros de uma larga gama de materiais porosos [77].

Para a determinação da área superficial de um sólido poroso, medidas de adsorção física de azoto são feitas geralmente à temperatura constante e envolve a determinação de uma isotérmica de adsorção,

$$n^a = f(p/p^0)_{T, \text{ gas, solid}} \quad (26)$$

onde n^a é a quantidade de gás adsorvido, é expressa como uma função da pressão de equilíbrio relativa, p/p^0 . As isotérmicas de adsorção são usualmente apresentadas em forma gráfica. As características da forma da isotérmica estão associadas à natureza das interacções sólido – gás, e área superficial e porosidade do sólido (chamado adsorvente) [77].

Através destes estudos é possível obter resultados acerca da área superficial do óxido, volume de poros por unidade de massa bem como tamanho dos poros.

Através deste método foram estudadas as amostras diferentes: LaNiO_3 , $\text{LaNiO}_3 + \text{C}$ 5% (w/w) e $\text{LaNiO}_3 + \text{Pt-Ru}$ 5% (w/w).

As isotérmicas foram realizadas com o auxílio de um aparelho da marca NOVA, modelo 2200 e.

3.2. Técnicas Electroquímicas

3.2.1. Medidas de potencial em circuito aberto

No estudo electroquímico de um material é imprescindível conhecer as espécies electroactivas presentes neste material e os respectivos estados de oxidação. Estas informações podem ser obtidas através de medidas do valor de potencial em circuito aberto, E_{oc} , sendo que este é o valor de potencial de equilíbrio quando a corrente que atravessa o sistema é igual a zero.

O valor de E_{oc} resulta dos vários equilíbrios estabelecidos entre as espécies presentes na superfície do eléctrodo e na solução, sendo este equilíbrio traduzido pela equação de Nernst [20]:

$$E = E^{\theta'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (27)$$

onde $E^{\theta'}$ é o potencial de eléctrodo padrão do par redox, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura, n o número de electrões transferidos, F a constante de Faraday e Ox a espécie oxidada e Red a reduzida. Como se pode notar, o valor de potencial é função da concentração das espécies na superfície.

Através da análise do valor de E_{oc} é possível estabelecer quais as espécies electroactivas dominantes na interface eléctrodo/electrólito. Isso é feito comparando os valores obtidos experimentalmente com valores de potenciais termodinâmicos calculados para as espécies constituintes do óxido com que se trabalha com auxílio do atlas de Pourbaix [78].

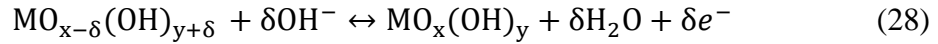
3.2.2. Técnicas voltamétricas

De todos os métodos disponíveis para estudar os processos de eléctrodo que ocorrem à superfície dos óxidos, os métodos de varrimento de potencial são os mais utilizados, podendo o varrimento de potencial ser feito em ciclos – voltametria cíclica – ou linear – voltametria linear.

Estes métodos consistem na aplicação ao eléctrodo de trabalho de um potencial que varia continuamente com o tempo, o que conduz à ocorrência de reacções de oxidação ou de redução de espécies electroactivas no eléctrodo e/ou na solução. Esta variação contínua de potencial provoca variações de corrente que são registadas em função do potencial aplicado, resultando no espectro electroquímico ou voltamograma do sistema. As variações de corrente observadas são devidas tanto a reacções de transferências de carga (correntes faradaicas) quanto de acumulação de carga na interface eléctrodo/solução electrolítica (correntes capacitivas). Assim, esta técnica fornece informações a respeito do comportamento electroquímico do eléctrodo dentro da gama de potencial estudado [20].

Os métodos voltamétricos são bastante úteis na determinação da área superficial de eléctrodos sólidos e apresentam particular interesse uma vez que permitem monitorizar *in situ* a área de eléctrodos sólidos, nomeadamente de óxidos.

Em meio básico, a corrente obtida é unicamente devido à reacções de oxidação-redução de sítios da superfície de acordo com a equação (28):



Esta equação mostra que a carga gasta para oxidar ou reduzir os sítios da superfície mede o número de OH^- trocados entre a superfície do óxido e a solução.

As técnicas voltamétricas foram aplicadas neste trabalho com o objectivo de determinar o par/pares redox envolvidos nas troca electrónicas, verificar o estado da superfície do eléctrodo bem como a sua estabilidade electroquímica. Foi ainda feita uma estimativa da área superficial electroquimicamente activa do eléctrodo, através do cálculo dos factores de rugosidade, R_f , bem como a gama de valores de potencial onde ocorrem as reacções de libertação e redução de O_2 .

A partir dos voltamogramas cíclicos são obtidos parâmetros que fornecem importantes informações a respeito dos processos que ocorrem no eléctrodo de trabalho, nomeadamente o potencial formal do par redox (E°), a separação dos picos anódico e catódico (ΔE_p), e a razão entre as correntes de pico anódico e catódico, (i_{pa}/i_{pc}).

Através do cálculo do valor de E° é possível determinar o par redox responsável pela transferência electrónica na superfície do eléctrodo, e este valor será dado por:

$$E^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (29)$$

onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais de pico anódico e catódico respectivamente.

O valor de ΔE_p fornece informações acerca da reversibilidade das reacções faradaicas que ocorrem na interface do eléctrodo e o número de electrões trocados (n) e é dada pela expressão:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.059}{n} V \quad (30)$$

O estudo dos voltamogramas cíclicos numa região onde não há transferência de carga, ou seja, as densidades de corrente observadas são devidas apenas à acumulação de carga na dupla camada do eléctrodo, fornecerá informações a respeito da área superficial electroquimicamente activa dos eléctrodos e morfologia dos filmes, através do cálculo do valor da capacidade da dupla camada, C_{dl} .

Assumindo que a interface se assemelha a um condensador de placas paralelas (modelo de Helmholtz) [61], a C_{dl} é dada pela equação 23:

$$C_{dl} = \frac{dq}{dE} \quad (31)$$

onde dq e dE são as variações de carga e de potencial, respectivamente. Este valor equivalente à razão entre a variação da intensidade de corrente de carga, di , e a variação da velocidade de varrimento, dv :

$$C_{dl} = \frac{di}{dv} \quad (32)$$

Para determinar experimentalmente o valor de C_{dl} escolhe-se uma gama de potencial adequada e, nesta região, registam-se voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento. Uma representação das correntes capacitivas (i_{cdl}) em função de v deverá ser uma recta cujo declive fornece o valor de C_{dl} .

A acumulação de carga na interface dos eléctrodos está intimamente relacionada com a área superficial electroquimicamente activa. Assim, a partir do valor de C_{dl} é possível estimar também a área superficial dos eléctrodos através do cálculo do factor de rugosidade, R_f , através da seguinte relação:

$$R_f = \frac{C_{dl}}{60 \mu F cm^{-2}} \quad (33)$$

O valor de $60 \mu F cm^{-2}$ é um valor de referência para a dupla camada de um óxido de superfície lisa [79]. Este modelo é aplicável quando as correntes catódicas e anódicas

são aproximadamente simétricas para cada velocidade de varrimento. O R_f é um parâmetro que permite relacionar a área real electroquimicamente activa e a área geométrica do eléctrodo, sendo bastante útil na comparação de áreas de eléctrodos preparados de maneira similar.

A descrição de área superficial de um eléctrodo óxido por um factor de rugosidade definido por C_{dl}/C_{ref} , apresenta o problema do valor da referência ser conhecido [79]. Este procedimento resulta num factor que não tem significância universal uma vez que a capacidade de referência tem apenas uma validade empírica, especialmente no caso de misturas de óxido em que o conhecimento da composição exacta da superfície é essencial. O utilizador deve ser crítico neste ponto, observando toda a metodologia de preparação tanto do catalisador quanto dos eléctrodos na análise de diferentes materiais.

Também com base no valor de C_{dl} pode-se estimar o factor de morfologia, ϕ , que relaciona a contribuição da área externa (macrofronteiras) do óxido e a área interna (microfronteiras) para a interface eléctrodo/solução electrolítica. O factor de morfologia, ϕ , é definido como o quociente entre a capacidade diferencial interna e a total e descreve adequadamente a topografia do filme. Segundo Boodts e colaboradores [80], eléctrodos com $\phi > 0,3$ são considerados com elevada porosidade electroquímica.

Este procedimento é baseado na dependência das correntes capacitivas com a velocidade de varrimento, v , normalmente observada para eléctrodos de óxidos. Frequentemente, a esta relação linear somente é observada apenas para uma curta gama de velocidades de varrimento e nestes casos são obtidas duas rectas com declives diferentes, um para o domínio de baixas velocidades de varrimento e outro para domínios de elevadas velocidades de varrimento. A mudança de declive observado para elevadas velocidades de varrimento no caso de filmes de óxido é atribuída à exclusão de áreas superficiais localizadas em regiões menos acessíveis do eléctrodo (fronteiras de grão, rachaduras, poros, etc.) que se tornam progressivamente excluídas da resposta electroquímica conforme a velocidade de varrimento aumenta [80-82].

Esta exclusão pode ser atribuída ao mecanismo iónico de carga da dupla camada no lado da dupla camada da solução. Devido ao processo de carga iónica mais lento os iões do electrólito necessários para satisfazerem a electroneutralidade apenas estão disponíveis nas regiões mais externas do filme, ou de acesso facilitado. Além disso, a superfície rugosa resulta numa distribuição não uniforme do campo eléctrico nas diferentes regiões da superfície (interna e externa), criando sítios não equivalentes na superfície, durante o processo de carga da dupla camada, às diferentes velocidades de varrimento [80].

Assumindo que a capacidade de dupla camada total, C_{dl} , é a soma das capacidades da dupla camada das regiões internas, C_{dlint} , e externas, C_{dlex} , do filme. Para domínios de baixa velocidade de varrimento o declive da representação i_{cdl} vs. v dá o valor de C_{dl} e para domínios de elevadas velocidades a C_{dlex} , sendo que a C_{dlint} é dada pela subtracção das duas capacidades, eq. (34).

$$C_{dl} = C_{dlint} + C_{dlex} \quad (34)$$

Normalmente, os factores de rugosidade/porosidade são utilizados para descrever a não planaridade da superfície dos eléctrodos sólidos. Trasatti e colaboradores definiram como factor de porosidade o quociente entre as áreas superficiais internas e externas [81, 82]. Esta aproximação tem a vantagem de que não é necessário um valor teórico de referência. Assim, de maneira análoga a Trasatti, o factor de morfologia, φ , é definido por:

$$\varphi = \frac{C_{dlint}}{C_{dl}} \quad (35)$$

O factor de morfologia é um parâmetro intensivo que descreve a fracção de sítios de mais difícil acesso do filme que contribuem para a topografia do filme podendo assumir valores entre 0 e 1. Apesar de os factores de rugosidade e morfologia descreverem a taxa de sítios de acesso mais difícil e a área total superficial, o seu significado físico não é o mesmo já que o primeiro inclui fenómenos redox de estado sólido e o último não, uma vez que o seu valor de φ não depende da natureza química das espécies na

superfície [80]. Se o eléctrodo possuir valores de C_{dl} elevados deduz-se que são bastante rugosos, caso contrário, são compactos. No caso de eléctrodos que apresentem elevada porosidade, a contribuição principal para a resistência total vem da resistência dos poros.

CAPÍTULO 4

Caracterização do Óxido de LaNiO_3

4. Caracterização do Óxido LaNiO_3

4.1. Difracção de Raios-X de Pós

O óxido LaNiO_3 é conhecido por apresentar uma estrutura do tipo perovskite levemente distorcida. Normalmente estes materiais apresentam uma célula unitária do tipo cúbica, porém frequentemente aparecem distorcidas podendo apresentar outro tipo de estrutura cristalina. Com os sucessivos aquecimentos a temperaturas elevadas, pode ocorrer perda de oxigénio na estrutura provocando a não estequiometria de oxigénio, sendo esta uma possível causa na distorção da estrutura. É interessante notar que para LaNiO_{3-x} , um valor de x mesmo pequeno, da ordem de 0,05 é suficiente para fazer com que a estrutura passe a romboédrica [83].

A deficiência de O_2 nas fases romboédricas indicam que parte do níquel é reduzido a Ni^{2+} e as lacunas de O_2 são organizadas. A mudança gradual do ângulo romboédrico com a perda de oxigénio sugere que a coordenação do poliedro de Ni^{2+} é apenas um tetraedro distorcido e não um octaedro, como ocorre com o Ni^{3+} .

Na figura 10 apresenta-se um difractograma de raios-X da fase cristalina LaNiO_3 com estrutura do tipo perovskite obtida após aquecimento de 12 h a 900 °C.

O difractograma obtido mostra que a fase cristalina desejada foi obtida com sucesso e com boa cristalinidade. Foi encontrado NiO em quantidade vestigial, não se verificando outras impurezas.

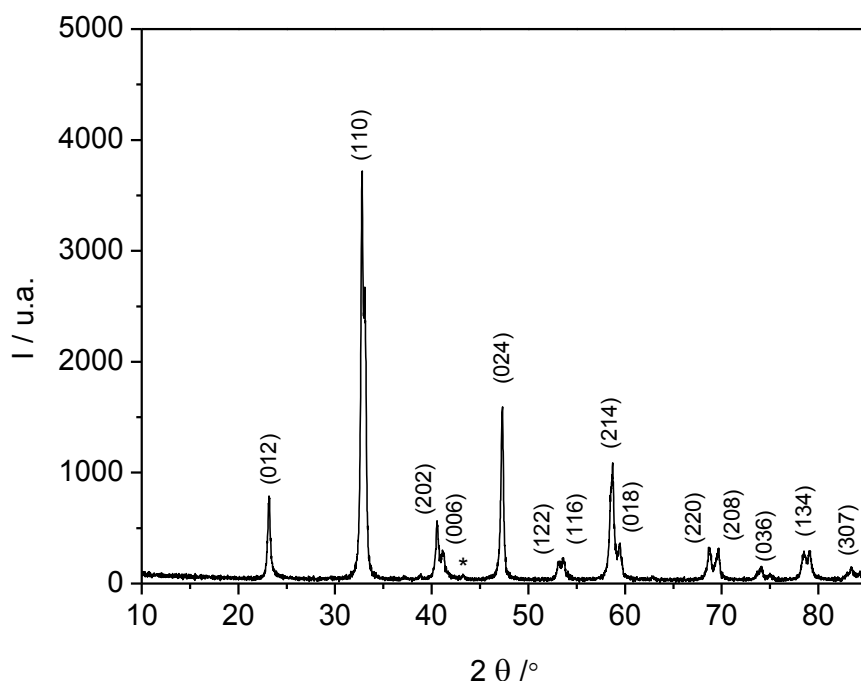


Figura 10: difractograma de raios-X obtidos para a fase LaNiO_3 sintetizada. (*NiO)

A indexação do difractograma de raios-X de pós foi efectuada tendo como base uma célula do tipo hexagonal (R-3C) de acordo com resultados publicados anteriormente [84]. A indexação do difractograma e atribuição dos planos encontra-se no ANEXO A. Os parâmetros de rede foram calculados através do software *Chexcell* tendo-se obtido os valores de: $a = 5,470 \text{ \AA}$ e $c = 13,134 \text{ \AA}$. Estes valores estão em concordância com os obtidos por outros autores [85].

Com base na equação de Scherrer foi estimado o tamanho médio de grão do pó LaNiO_3 preparado, utilizando-se o pico a cerca de $2\theta = 47^\circ$ correspondente ao plano (024).

Na figura 11 apresenta-se o ajuste do pico que permitiu obter a largura do pico a meia altura.

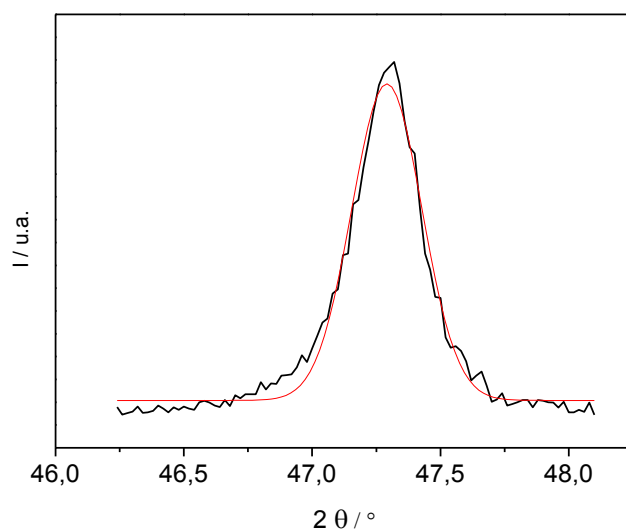


Figura 11: ajuste do pico a $\approx 47^\circ$ escolhido para cálculo do tamanho de grão.

De forma a determinar o tamanho médio de cristalite foi utilizada a equação de Scherrer (eq. (24)).

Para a correcção instrumental do pico foi utilizado silício como padrão. O cálculo realizado foi:

$$D = \frac{0,9 \times 0,1542}{0,0042554 \times \cos 0,412642} = \frac{0,13878}{0,038982} = 35,60 \approx 36 \text{ nm}$$

Assim, o valor de tamanho médio das cristalites determinado para o LaNiO_3 é ≈ 36 nm. Na tabela 3 foram reunidos alguns valores obtidos por outros autores usando a mesma metodologia de síntese.

O resultado deste trabalho encontra-se próximo dos obtidos para o LaNiO_3 sintetizado por métodos de preparação semelhantes por outros autores, e demonstra que o óxido preparado possui uma área superficial elevada.

Tabela 3: valores de tamanho de cristalite obtidos por DRX para o óxido LaNiO_3 preparado por técnicas sol gel por diferentes autores.

$T_{\text{síntese}} / ^\circ\text{C}$	Tamanho grão / nm	Referência
700	42	[86]
750	65	
800	34	[87]
900	47	
900	36	Este trabalho

4.2. Microscopia Electrónica de Varrimento

Algumas das imagens de SEM obtidas para o pó LaNiO_3 encontram-se representadas na figura 12:

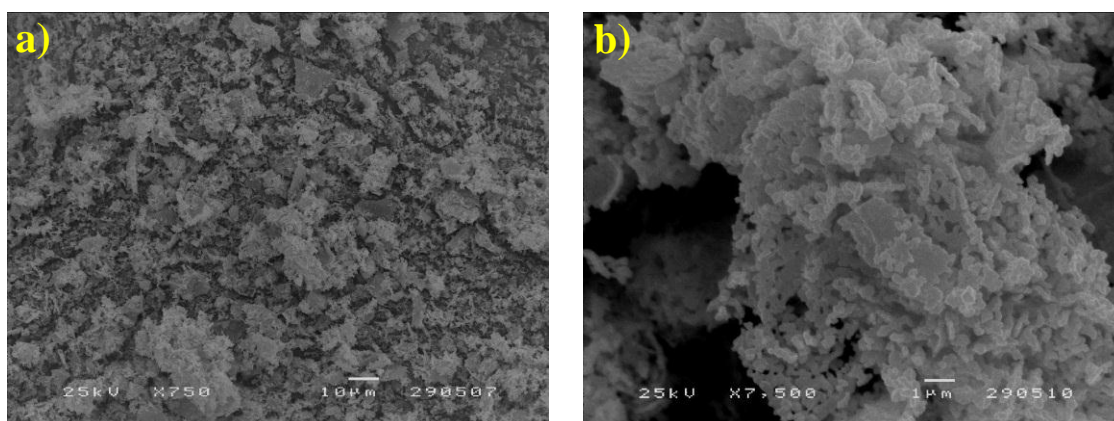


Figura 12: imagens de SEM com ampliações de a) 750 × e b) 7500 × para o pó de LaNiO_3 sintetizado.

As imagens obtidas mostram que o pó se apresenta compacto e bastante aglomerado e tem aspecto homogéneo. As partículas aparentemente possuem diferentes tamanhos e formas, apresentando-se quer na forma de partículas esféricas quer na forma de placas.

4.2. Isotérmicas de Adsorção de Azoto (BET)

A área superficial dos pós LaNiO_3 , $\text{LaNiO}_3 + \text{C}$ e $\text{LaNiO}_3 + \text{Pt-Ru}$ foi determinada através de medidas de adsorção de azoto a 77 K, e as isotérmicas resultantes encontram-se no ANEXO B. Como foi obtida a mesma configuração para todas as amostras, pode-se concluir que estas possuem características texturais idênticas.

A área superficial das amostras foi calculada para o intervalo de pressões relativas compreendido entre $0,06 < (p/p_0) < 0,95$. Na tabela 4 encontram-se os resultados obtidos as amostras estudadas.

Tabela 4: parâmetros obtidos a partir de isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K para as amostras estudadas.

<i>Amostra</i>	<i>Área Superficial</i> m^2/g	<i>Volume microporos</i> cm^3/g	<i>Área de microporos</i> m^2/g	<i>Área externa</i> m^2/g
LaNiO_3	10,7	0	0	10,7
$\text{LaNiO}_3 + \text{C}$	11,6	$1,9 \times 10^{-2}$	0,7	10,9
$\text{LaNiO}_3 + \text{Pt-Ru}$	6,9	0	0	6,9

Observou-se que o catalisador preparado com a adição de 5% (m/m) de carbono foi o que apresentou maior área superficial, ao passo que o catalisador preparado com o óxido com a adição de 5% (m/m) de nanopartículas de Pt-Ru apresentou a menor área superficial. Esse efeito poderá ser causado por sinterização das partículas do pó causada pela presença das nanopartículas de Pt-Ru.

Com base nos resultados obtidos para a amostra com carbono, $\text{LaNiO}_3 + \text{C}$, pode-se dizer que a presença de carbono no pó aumenta a área superficial do catalisador, provocando um aumento na razão nos valores de volume e área de microporos.

Na tabela 5 encontram-se valores de área superficial obtidos por outros autores para o mesmo óxido e preparados por métodos semelhantes ao utilizado neste trabalho.

Tabela 5: resultados de área superficial obtidos pelo método BET para o óxido LaNiO_3 por outros autores.

<i>Método de Preparação</i>	<i>T_{síntese} / °C</i>	<i>Área Superficial / m² g⁻¹</i>	<i>Referência</i>
Sol gel	800	11,8	[87]
	900	6,5	
Co-precipitação	*	15,2	[34]
Combustão Gel	800	3,7	[88]
<i>Drip pyrolysis</i>	*	12,2	[27]
Co-precipitação	800	5,6	[33]

O valor de área superficial obtido neste trabalho para o óxido LaNiO_3 foi $10,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, está dentro dos valores encontrados na literatura, encontrando-se próximo dos valores mais elevados listados.

CAPÍTULO 5

Caracterização dos Eléctrodos NI/LaNiO₃

5. Caracterização dos Eléctrodos Ni/LaNiO₃

5.1. Caracterização morfológica

5.1.1. Microscopia Óptica

Foram obtidas imagens de microscopia óptica dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ com diferentes ampliações com o intuito de acompanhar a preparação dos filmes, sendo as imagens representativas dos eléctrodos preparados, apresentadas na figura 13:

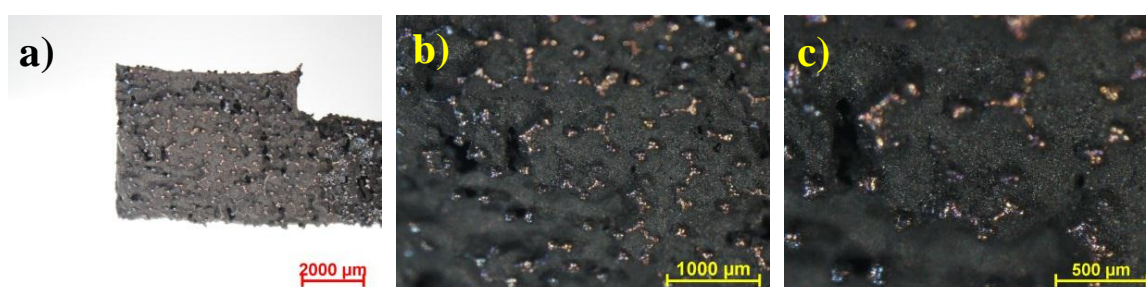


Figura 13: imagens de microscopia óptica com ampliações de: a) 10 ×, b) 30 × e c) 60 ×, representativas dos eléctrodos Ni/LaNiO₃.

As imagens mostram que o filme do óxido se adapta à morfologia do substrato, apresentando algumas falhas e poros. Fica evidenciado também que a espuma de níquel não está completamente coberta com o filme do óxido.

Os filmes apresentavam boa aderência e razoável uniformidade.

5.1.2. Microscopia Electrónica de Varrimento

Imagens de SEM obtidas para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ são apresentadas na figura 14:

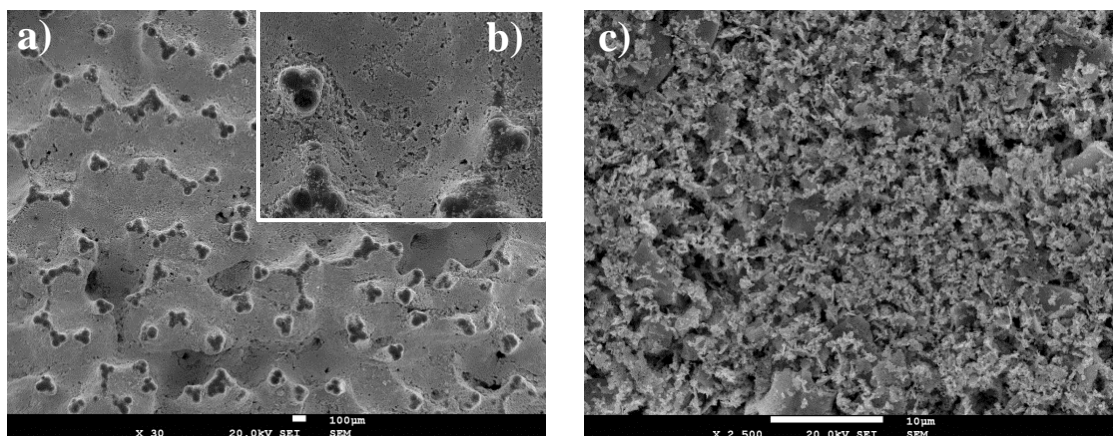


Figura 14: imagens de microscopia electrónica de varrimento representativas para os eléctrodos Ni/LaNiO₃; com ampliações de a) 30 ×, b) 150 × e c) 2500 ×.

As imagens de SEM são complementares às de OM, e mostram um filme com poroso e bastante homogéneo. Nas imagens com maior ampliação pode-se notar que se encontram aglomerados de diferentes formas, tal como foi anteriormente observado nas imagens de SEM do pó.

5.1.3. Microscopia de Força Atómica

Na figura 15 estão apresentadas as imagens de AFM obtidas para os eléctrodos Ni/LaNiO₃. As imagens de AFM mostram que os eléctrodos Ni/LaNiO₃ apresentam uma superfície bastante rugosa e com relevo irregular.

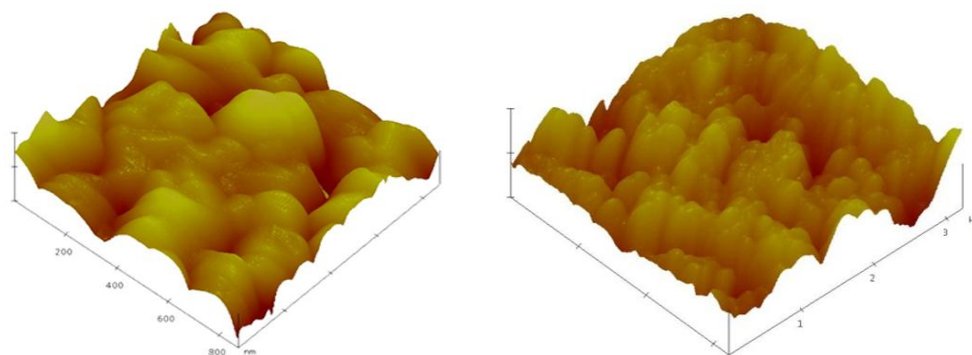


Figura 15: imagens de AFM representativas para os eléctrodos Ni/LaNiO₃.

5.2. Caracterização Electroquímica

5.2.1. Estudo do Potencial em Circuito Aberto - E_{oc}

Um filme de óxido sobre um determinado substrato condutor poderá sofrer a influência do substrato, no seu comportamento electroquímico, se este não estiver bem revestido. No caso do substrato de espuma de níquel dificilmente será completamente revestido com o filme de óxido, havendo hipótese do comportamento do eléctrodo ser um misto óxido/substrato. De facto, isso é comprovado pelas imagens de microscopia óptica e electrónica, onde se pode notar várias “pontas” do substrato que não foram revestidos com o filme de óxido.

As medidas de E_{oc} permitem determinar o par ou pares redox responsável pelas transferências electrónicas na interface eléctrodo/electrólito e obter informação da contribuição do substrato para o comportamento dos eléctrodos.

Na figura 16 apresenta-se a variação de E_{oc} em função do tempo, representativo para os eléctrodos Ni/LaNiO₃. A tracejado encontram-se os valores de potencial de equilíbrio calculados termodinamicamente com base nos diagramas de Pourbaix [78] para os pares redox Ni^{2+}/Ni^{3+} e $Ni^{2+}/Ni^{2.67+}$.

O valor de E_{oc} medido inicialmente é positivo e intermédio entre os valores de potencial calculados para os dois pares redox, porém com o passar do tempo, diminuiu até atingir um valor constante negativo, bastante próximo do par redox $Ni^{2+}/Ni^{2.67+}$. Uma vez que o valor termodinamicamente calculado é obtido em função das concentrações espécies oxidada e reduzida presentes na interface, qualquer alteração nesta concentração resulta numa alteração de potencial observada [20].

Com base neste resultado, conclui-se que o par redox dominante na interface eléctrodo/electrólito é Ni^{2+}/Ni^{3+} , porém com concentrações diferentes das duas espécies, sendo que a espécie reduzida (Ni^{2+}) encontra-se em maior quantidade, deslocando o valor de potencial do eléctrodo para valores mais baixos. Aparentemente não se observa a influência do substrato de espuma de Ni.

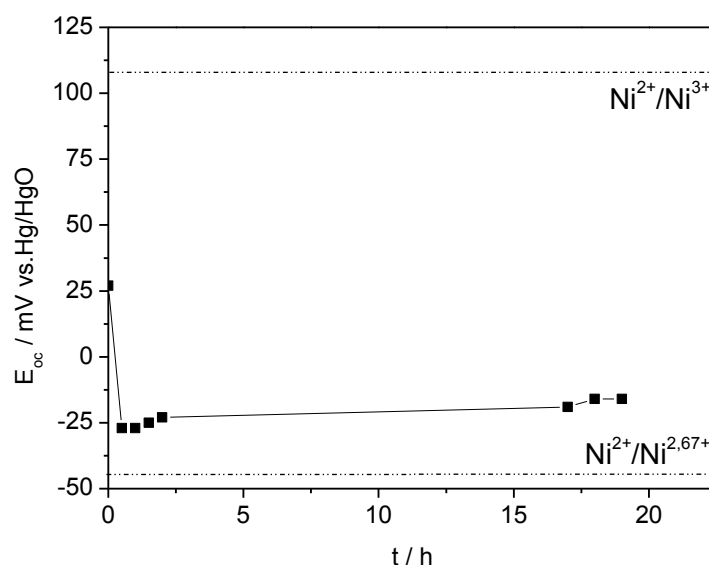


Figura 16: representação de Eoc em função do tempo representativo para os eléctrodos Ni/LaNiO₃.

5.2.2. Voltametria Cíclica

Aspectos gerais

Na figura 17 está representado um voltamograma cíclico representativo para os eléctrodos preparados neste trabalho com m_{ox} igual a $87,6 \pm 3,2 \text{ mg cm}^{-2}$.

O voltamograma cíclico apresenta um formato característico do óxido do tipo perovskite LaNiO₃. Pode observar-se um pico anódico a $550 \pm 26 \text{ mV}$ e outro catódico a $355 \pm 18 \text{ mV}$. Estes picos são respectivamente atribuídos às reacções de oxidação e redução do par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Para valores de potencial maiores que 680 mV há um aumento da densidade de corrente que é atribuído à libertação de O₂ na interface eléctrodo/electrólito, indicando que a libertação de oxigénio se dá na superfície oxidada, ou seja o Ni^{3+} é o responsável pela mediação da transferência electrónica na RLO.

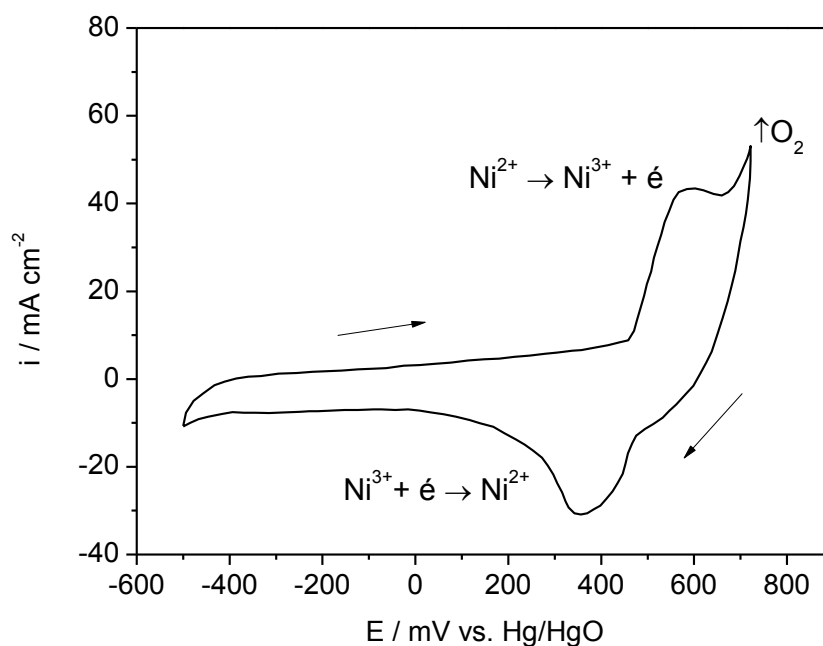


Figura 17: voltamograma cíclico representativo para os eléctrodos do tipo Ni/LaNiO₃ em KOH 1M, realizado entre - 500 e + 720 mV; $v = 10 \text{ m Vs}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos mostraram-se reprodutíveis após 20 ciclos e estão de acordo com os obtidos por outros autores [21, 55, 56, 89]. Na tabela 6 são apresentados os parâmetros voltamétricos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eléctrodos bem como dados obtidos por outros autores.

Tabela 6: valores de parâmetros voltamétricos para os eléctrodos preparados neste trabalho juntamente com valores obtidos por outros autores.

<i>Eléctrodo</i>	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$	$E^{o'} / \text{mV}$	<i>Referência</i>
Ni/LaNiO ₃	550 ± 23	355 ± 18	213 ± 37	451 ± 14	Este trabalho
Ni/LaNiO ₃ [*]	545	334	212	440	[55]

^{*}Velocidade de varrimento 20 mV s^{-1} e substrato de folha de níquel.

Os parâmetros obtidos neste trabalho são semelhantes aos referidos por outros autores relativamente a eléctrodos Ni/LaNiO₃ preparado pelo mesmo método em

substrato de folha de níquel e obtidos com velocidade de varrimento igual a 20 mV s^{-1} [55].

O valor de ΔE_p obtido neste trabalho é $213 \pm 37 \text{ mV}$, encontra-se bastante acima do valor de 60 mV previsto para processos em solução, o que é justificado pelo processo ocorrer em estado sólido. Este parâmetro pode ser relacionado com a queda óhmica no sistema, provocada tanto pelas elevadas densidades de corrente debitadas pelos eléctrodos quanto pelo tipo de material. Sabendo que as fronteiras de grão existentes na interface usualmente aumentam a resistência na interface eléctrodo/electrólito, pode-se concluir que além de alguma irreversibilidade nas reacções redox do níquel, a queda óhmica está presente de maneira significativa.

Na tabela 7, apresentam-se os valores de densidades de corrente de pico (i_{pa} e i_{pc}) obtidos neste trabalho e por outros autores.

Tabela 7: valores de intensidade de corrente de pico anódica e catódica para os eléctrodos preparados neste trabalho e por outros autores.

<i>Eléctrodo</i>	$i_{pa} / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{pc} / \text{mA cm}^{-2}$	i_{pa}/i_{pc}	<i>Referência</i>
Ni/LaNiO₃	$41,3 \pm 1,1$	$31,8 \pm 0,9$	$1,3 \pm 0,1$	<i>Este trabalho</i>
Ni/LaNiO₃[*]	26,0	20,0	1,3	[55]

Os valores de densidade de corrente anódica e catódica obtidos experimentalmente neste trabalho são maiores que os valores citados na referência. Isso poderá ser devido à maior actividade dos eléctrodos preparados neste trabalho ou à significativa diferenças na carga de óxido em cada eléctrodo em cada eléctrodo.

Determinação da Área Electroquimicamente Activa

Os voltamogramas cíclicos registados com diferentes velocidades de varrimento para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M são apresentados na figura 18:

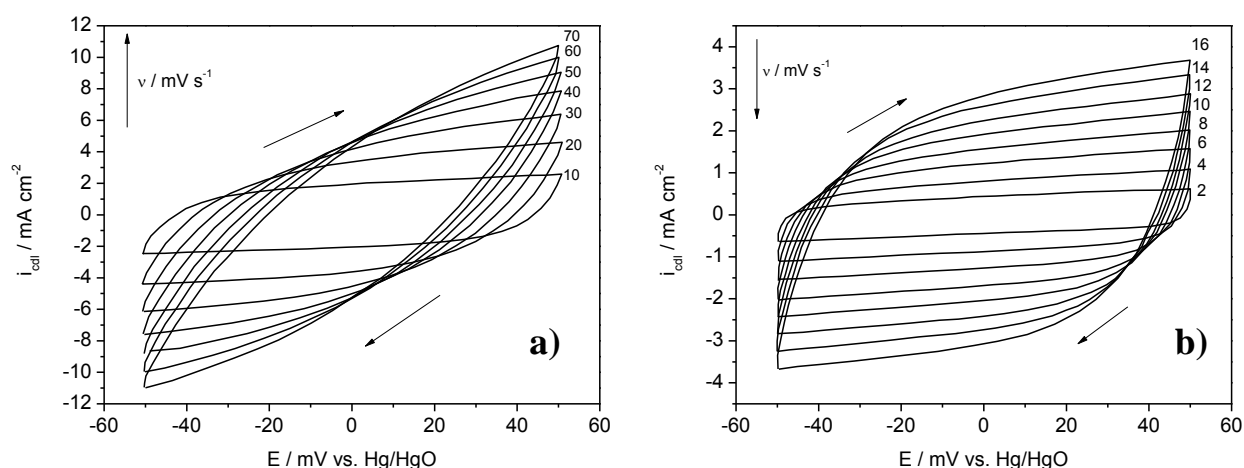


Figura 18: voltamogramas cíclicos representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ registados a velocidades de varrimento elevadas: a) indo de 70 a 10 mV s⁻¹ e b) velocidades de varrimento baixa, indo de 16 a 2 mV s⁻¹.

Nos voltamogramas registados a elevadas velocidades de varrimento verifica-se uma distorção na forma das curvas, principalmente para velocidades acima de 30 mV s⁻¹. Segundo da Silva e colaboradores [80], em filmes de óxidos isso poderá ser devido ou a queda óhmica ou à exclusão de áreas mais internas do eléctrodo onde o electrólito tem mais dificuldade de penetrar. Estes desvios de comportamento conduzem a representações da densidade de corrente capacitiva, i_{cdl} , em função da velocidade de varrimento, de duas rectas com declives diferentes.

A representação típica de i_{cdl} , vs. v para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ encontra-se ilustrada na figura 19.

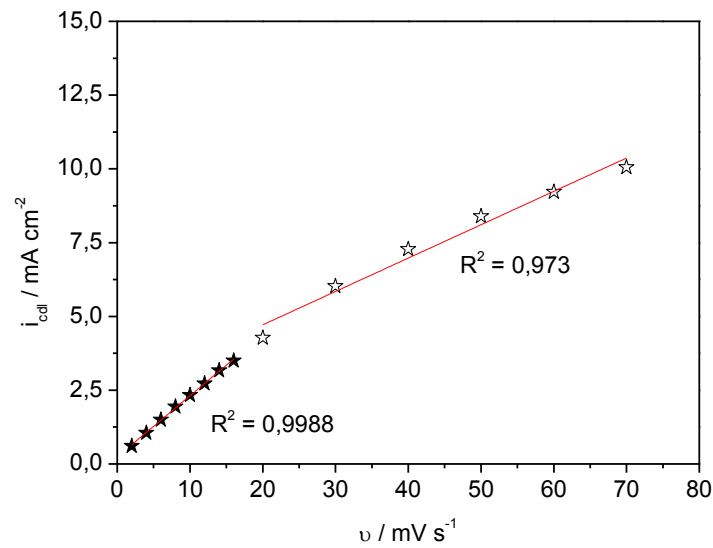


Figura 19: representação de densidades de corrente de dupla camada (i_{cd}) em função da velocidade de varrimento típica para eléctrodos Ni/LaNiO₃.

Os valores de C_{dl} e $C_{d\text{ext}}$ foram obtidos a partir dos declives das rectas obtidas para velocidades de varrimento baixas e elevadas, respectivamente. A diferença entre as duas fornece o valor de capacidade interna da dupla camada, $C_{d\text{int}}$. Na tabela 8 são apresentados os valores médios de capacidades obtidos para a série de eléctrodos estudada.

Tabela 8: valores médios de capacidades de dupla camada para os eléctrodos Ni/LaNiO₃.

$C_{d\text{total}} / F \text{ cm}^{-2}$	$C_{d\text{ext}} / F \text{ cm}^{-2}$	$C_{d\text{int}} / F \text{ cm}^{-2}$
$0,177 \pm 0,024$	$0,134 \pm 0,018$	$0,041 \pm 0,020$

Os valores demonstram que a contribuição da área interna para a área total do eléctrodo é de ~ 23%, o que se reflectirá num baixam factor de morfologia. O valor do factor de morfologia calculado para os eléctrodos Ni/LaNiO₃, calculado foi $0,22 \pm 0,05$, demonstra que estes eléctrodos apresentam baixa porosidade electroquímica.

A partir da capacidade total da dupla camada, calculou-se o factor de rugosidade, R_f para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ que se encontra apresentado na tabela 9, juntamente com valores obtidos por outros autores.

Tabela 9: valores de R_f obtidos neste trabalho e por outros autores.

<i>Eléctrodo</i>	<i>Preparação</i>	R_f	<i>Referência</i>
Ni/LaNiO₃	Auto-combustão	2936 ± 260	Este trabalho
LaNiO₃ pastilhado	Co-precipitação	5600	[34]
Pt/LaNiO₃ pellet	Processo ácido málico	1500	[35]
Pt/LaNiO₃	<i>Spray Pyrolysis</i>	170	[21]
Pt/LaNiO₃	<i>Sequential Coating</i>	470	[21]
Ni /LaNiO₃	Sol-gel	1025	[55]
Ni /LaNiO₃	<i>Sequential Coating</i>	1280	[56]
Ni /LaNiO₃	<i>Vidyasagar</i>	1820	[57]
Ni /LaNiO₃	<i>Co-precipitação</i>	246	[57]

O valor de R_f obtido neste trabalho é bastante elevado, o que denota uma área superficial electroquimicamente activa bastante elevada. Isso é evidenciado através da comparação com os valores de R_f estimados por outros autores, que em geral são

menores que os obtidos neste trabalho. A única excepção é para o eléctrodo preparado por Bockris e colaboradores na forma de uma pastilha do óxido LaNiO_3 [34] onde foi encontrado um valor de R_f de 5600.

5.2.3. Estudo da libertação de O_2

Foram realizadas curvas de polarização em estado estacionário para os eléctrodos Ni/ LaNiO_3 em KOH 1 M. A curva i vs. E está apresentada na figura 20 (a) e respectiva representação $\log i$ vs. E que está apresentada na figura 20 (b).

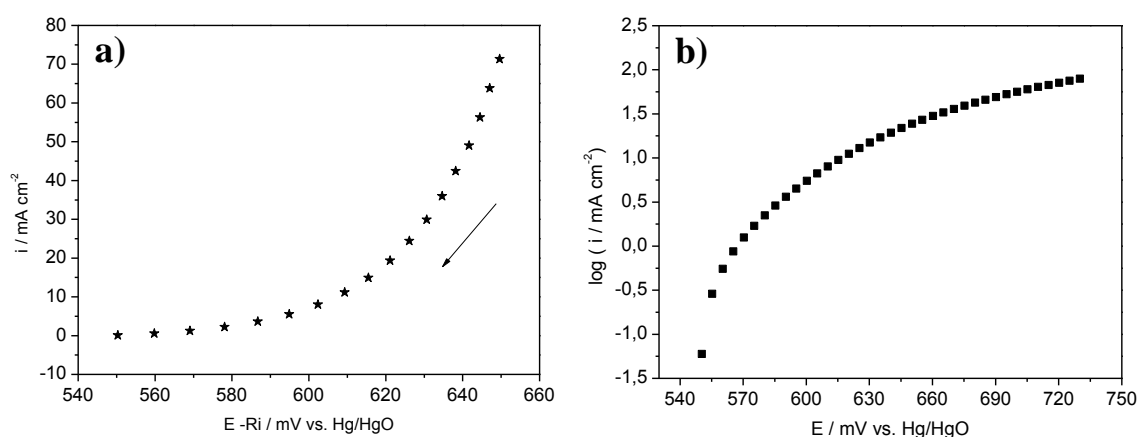


Figura 20: curva de polarização representativa para os eléctrodos Ni/ LaNiO_3 (a) e representação de Tafel representativa para os eléctrodos Ni/ LaNiO_3 (b) em KOH 1 M.

Como se pode observar dificilmente se encontra uma região linear em (b), sendo o desvio para elevados valores de E elevado. Este fenómeno, como referido anteriormente poderá ser devido a queda óhmica ou a mudança de declive de Tafel. De maneira a verificar qual das duas hipóteses é verdadeira, recorre-se à tratamentos matemáticos propostos por Trasatti e colaboradores. A região de Tafel utilizada para a correcção da curva de polarização encontra-se na figura 21 (a) e a representação resultante da primeira etapa do tratamento de Trasatti na figura 21 (b):

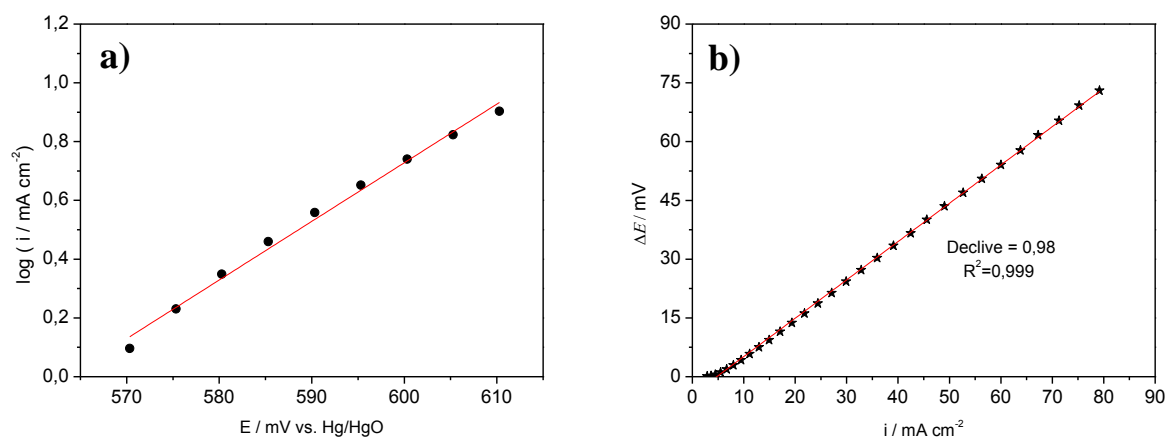


Figura 21: secção da linha de Tafel utilizada para verificar o desvio da curva de polarização da linearidade (a) e representação resultante da primeira etapa do tratamento de Trasatti (b).

O resultado da representação do desvio da linearidade da curva de polarização em função da densidade de corrente é uma recta fig.21 (b) que indica que o desvio é causado pela influência da queda óhmica, não havendo mudança de mecanismo na RLO.

A representação obtida na segunda etapa do tratamento encontra-se na figura 22 (a). A curva de polarização corrigida para a queda óhmica encontra-se na figura 22 (b).

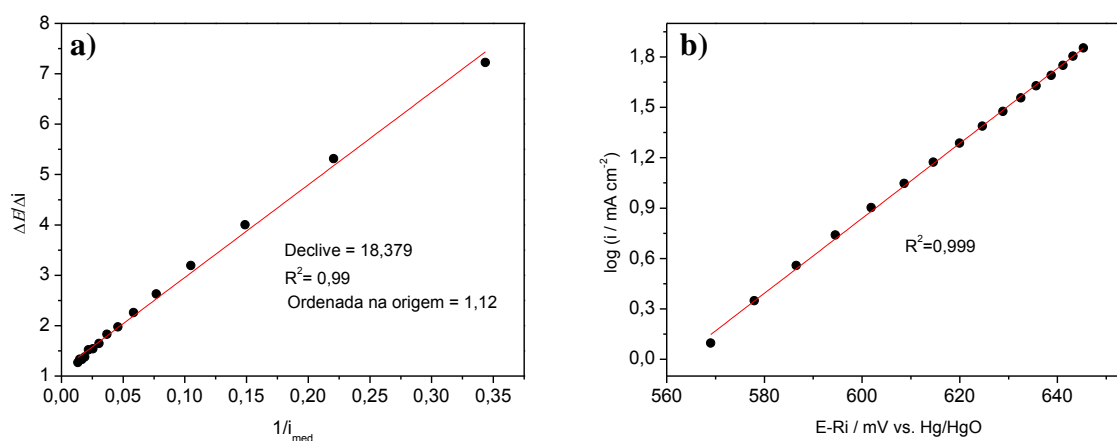


Figura 22: representação resultante da segunda etapa do tratamento de Trasatti (a) e curva de polarização corrigida para a queda óhmica (b) representativa para os eléctrodos Ni/LaNiO₃.

Os parâmetros cinéticos obtidos para os eléctrodos a partir da curva de polarização corrigida para a queda óhmica juntamente com valores obtidos por outros autores encontram-se apresentados na tabela 10:

Tabela 10: parâmetros cinéticos obtidos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ para a RLO em KOH 1 M preparados neste trabalho e encontrados na literatura.

<i>Eléctrodo</i>	<i>b / mV</i>	<i>i₀ / mA cm⁻²</i>	<i>i_{0R} / mA cm⁻²</i>	<i>Referência</i>
Ni/LaNiO₃	46 ± 1	4,3 × 10 ⁻⁶ ± 1,2 × 10 ⁻⁶	1,5 × 10 ⁻⁹ ± 0,5 × 10 ⁻⁹	Este trabalho
Pt/LaNiO₃	45	0,1 × 10 ⁻⁶	0,4 × 10 ⁻⁹	[21]
LaNiO₃ pastilhado	43	6,3 × 10 ⁻⁶	1,1 × 10 ⁻⁹	[34]

Como se pode observar, o valor de declive de Tafel, na ordem de 40 mV, é semelhante ao conseguido por outros autores [21,34]. A análise dos valores de i_0 demonstra que a actividade dos eléctrodos está próxima dos eléctrodos preparados por Bockris e colaboradores [34] na forma de pastilha. Porém quando se analisa os valores de i_{0R} , observa-se que os eléctrodos preparados neste trabalho possuem um valor mais elevado, demonstrando que a actividade catalítica intrínseca dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ é maior que a dos preparados por Bockris.

5.2.3.1. Estudo da Ordem da Reacção Relativamente à Concentração de OH⁻

De maneira a avaliar o comportamento dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ com respeito à concentração de anião OH⁻, fez-se um estudo da ordem da RLO em diferentes concentrações do electrólito de suporte. A gama de concentrações de KOH estudada foi 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 M. A força iónica do electrólito foi sempre constante e igual a 1,0 M utilizando-se KNO₃ como electrólito inerte para manter a força iónica constante.

Foi escolhido o valor de potencial de 683 mV, situado na região de RLO, ao qual foram medidos os valores de i , para cada concentração de KOH. Os valores do logaritmo de i foram representados em função do logaritmo da concentração de OH⁻, sendo que a partir do declive da recta foi obtida a ordem da reacção relativamente à concentração de OH⁻. A representação $\log i$ vs. $\log [\text{OH}^-]$ está apresentada na figura 23.

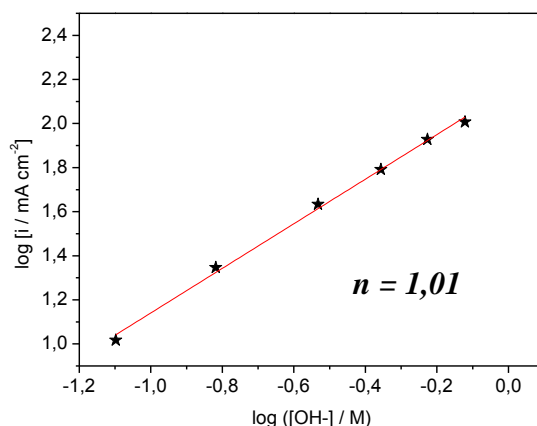


Figura 23: representação gráfica do $\log (i / \text{mA cm}^{-2})$ vs. $\log ([\text{OH}^-] / \text{M})$ a $E = 0,683 \text{ V}$; $R^2 = 0,99647$ para o eléctrodo Ni/LaNiO₃.

Para os eléctrodos Ni/LaNiO₃, a ordem da reacção de libertação de O₂ relativamente à concentração de OH⁻ na solução é unitária. As reacções deste tipo têm como característica o facto da velocidade da reacção ser proporcional à concentração de um reagente, neste caso, OH⁻.

O valor determinado neste trabalho está de acordo com os obtidos por outros autores para eléctrodos similares, como se pode observar na tabela 11:

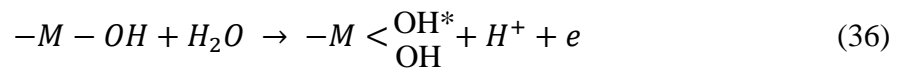
Tabela 11: valores de ordens de reacção relativamente a [OH⁻] obtidos por diferentes autores.

<i>Eléctrodo</i>	<i>Método de Preparação</i>	<i>Ordem da reacção</i>	<i>Referência</i>
LaNiO₃ (pellet)	Co-precipitação	0,9	[34]
LaNiO₃ (pellet)	Cerâmicos	1,1	[34]
Ni/LaNiO₃	Co-precipitação	1,2	[57]
Ni/LaNiO₃	Preparação in-situ	1,2	[89]
Ni/LaNiO₃	PAA precursor	0,9	[55]

5.2.3.2. Mecanismo da RLO

O valor do declive de Tafel é determinado pelo mecanismo através do qual ocorre a reacção de libertação de O₂, sendo que a actividade catalítica diminui com o aumento do seu valor. Assim, através da determinação do declive de Tafel é possível propor um mecanismo para a reacção. Para os eléctrodos de óxidos são encontrados diferentes valores, que vão de 30 mV a 120 mV, sendo 40 mV um dos mais comuns [28].

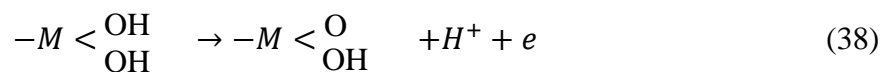
Apenas com base no declive de Tafel (livre da queda óhmica) Trasatti [28] propôs um mecanismo generalizado que engloba todos os óxidos. O primeiro passo é a descarga de moléculas de H₂O em meio ácido ou de OH⁻ em meio básico:



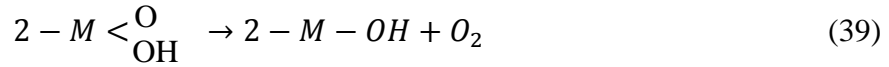
Esta reacção representa a oxidação do sítio activo da superfície do eléctrodo e é seguida pela conversão do intermediário $-M < \begin{smallmatrix} OH^* \\ OH \end{smallmatrix}$ de acordo com (37):



O complexo na superfície é novamente oxidado, segundo (38)

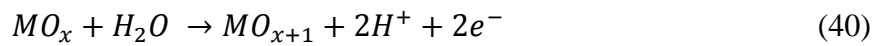


O O₂ é finalmente libertado pela decomposição do composto instável formado de acordo com a eq. (39).



De acordo com o mecanismo proposto o passo determinante da reacção em óxidos que apresentam um declive de Tafel de 40 mV é o passo (38). A cinética electroquímica diz nos que este valor é uma impressão digital do mecanismo onde a segunda transferência electrónica é o passo determinante.

O mecanismo anterior inclui passos em que o sítio activo do óxido participa da reacção. Como um todo, o mecanismo implica a formação de um superóxido e a sua decomposição subsequente:



O factor determinante no mecanismo da RLO para um determinado eléctrodo de óxido é a força da interacção entre os sítios activos da superfície do óxido e os intermediários oxigenados [28].

5.2.3.3. Estudo da Estabilidade dos Eléctrodos em Condições de Operação Anódica – RLO

Usualmente os ânodos utilizados em células electrolíticas para a reacção de libertação de O₂ são expostos a condições bastante corrosivas capazes de causar sérios danos aos eléctrodos, diminuindo a sua eficiência com o passar do tempo. Assim, convém que os materiais de eléctrodo propostos para esta função sejam estáveis mecânica, química e electroquimicamente nas condições agressivas em que serão aplicados.

Com o intuito de saber se os eléctrodos preparados são estáveis nas condições de trabalho, foram feitos estudos de envelhecimento dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ em

condições de intensa libertação de O_2 . Estas condições dependem das características electroquímicas dos eléctrodos e foram escolhidas através de voltametria cíclica. Foi aplicada uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} durante 50 h e observou-se a variação do valor de E da célula com o tempo. Neste gama de densidade de corrente há uma intensa libertação de O_2 .

Antes e depois dos ensaios, foram realizados estudos de voltametria cíclica, medidas de E_{oc} , e determinados os valores de R_f e ϕ , bem como os parâmetros serão apresentados a seguir. Através da comparação dos parâmetros citados obtidos antes e depois do estudo de envelhecimento foi possível avaliar a estabilidade dos eléctrodos. A representação do valor de E corrigido ($E-Ri$) para a queda óhmica em função do tempo encontra-se na figura 24:

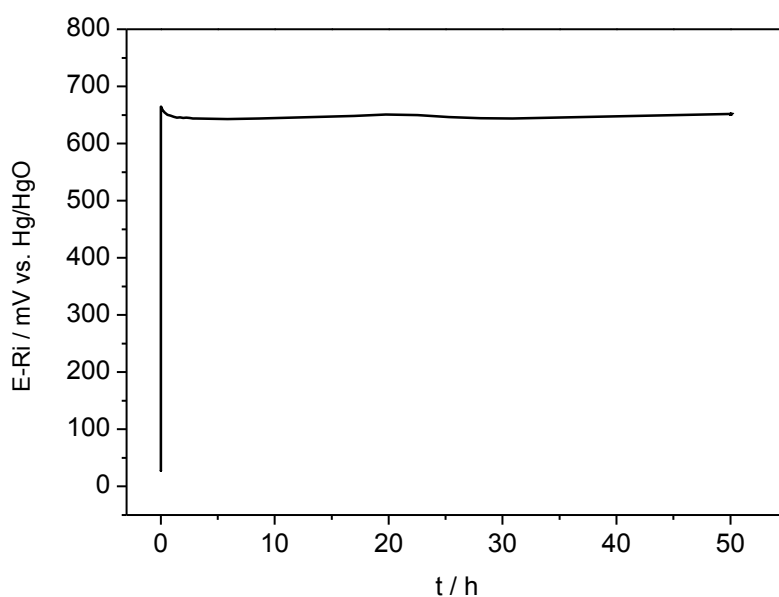


Figura 24: representação do valor de $E-Ri$ em função do tempo para eléctrodos $Ni/LaNiO_3$ em KOH 1 M; $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t \sim 50 \text{ h}$.

Inicialmente, o valor de potencial aumenta com o tempo até atinge um valor máximo e estabiliza depois, não sofrendo alterações significativas após 50 horas de operação. O facto de o valor de potencial permanecer constante é um indicativo de que o eléctrodo é estável em condições de intensa libertação de O_2 .

Na figura 25 encontra-se uma representação dos valores de E_{oc} medidos antes e após a cronopotenciometria.

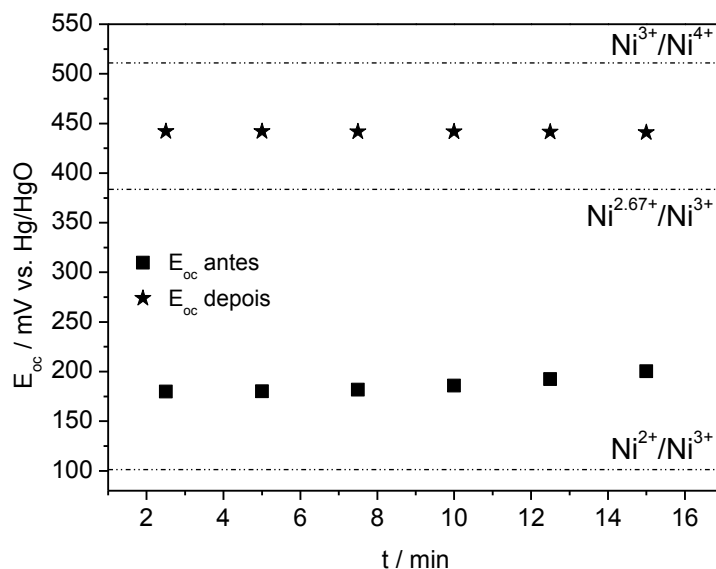


Figura 25: valores de E_{oc} em função do tempo para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ medidos antes e depois dos estudos de cronopotenciometria.

O valor de E_{oc} aumenta aproximadamente 280 mV após os ensaios. A partir dos valores de potencial calculados termodinamicamente, pode concluir-se que este deslocamento é causado pelo aumento da concentração de Ni^{3+} , deslocando o valor de E_{oc} para valores mais positivos.

Uma maneira de avaliar se o material mantém as mesmas características electroquímicas antes e depois dos ensaios é pela análise dos voltamogramas cíclicos. A comparação voltamogramas cíclicos obtidos dos antes e após os ensaios cronopotenciométricos encontram-se representados na figura 26:

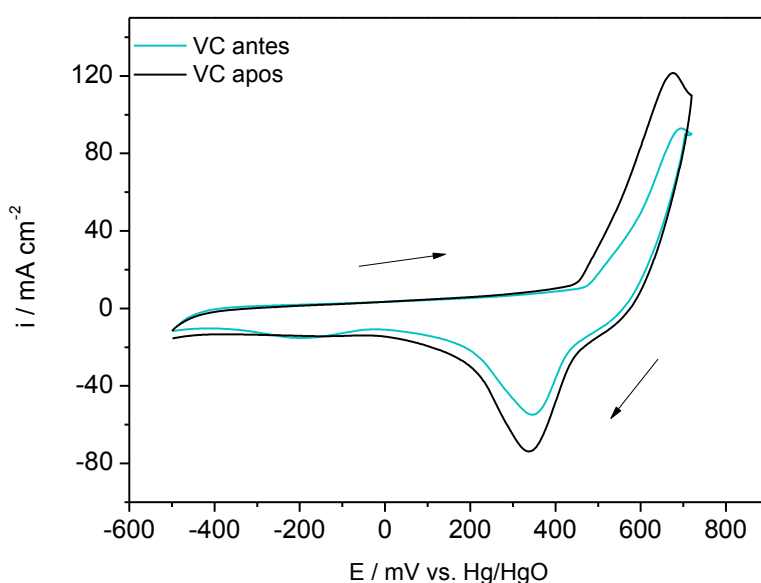


Figura 26: voltamogramas cíclicos registados para eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M antes e depois dos estudos de cronopotenciometria. ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$)

A análise dos voltamogramas cíclicos mostra que as características electroquímicas dos eléctrodos permanecem as mesmas após o estudo. A diferença mais significativa nos voltamogramas é o valor de densidade de corrente, que aumenta após o estudo. A boa aderência do filme no substrato de espuma de níquel confirmou-se, uma vez que não houve perda de massa do óxido durante os estudos.

O aumento da área superficial foi melhor avaliado em termos da variação dos factores de rugosidade, morfologia e valores de capacidade de dupla camada externa e interna apresentados na tabela 12.

Tabela 12: valores de R_f , ϕ e capacidades de dupla camada para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ calculados após os estudos de cronopotenciometria.

	$C_{d\text{int}} / \text{F cm}^{-2}$	$C_{d\text{ext}} / \text{F cm}^{-2}$	R_f	ϕ
<i>Antes</i>	0,057	0,150	3455	0,28
<i>Depois</i>	0,092	0,186	4623	0,33

Através do aumento do factor de rugosidade observado fica evidenciado que a área superficial electroquimicamente activa do eléctrodo sofre um aumento após o estudo, o que explica o aumento das densidades de corrente observados na voltametria cíclica. Este aumento será devido ao surgimento de rachaduras e poros no filme causadas, possivelmente, pela intensa libertação de O₂.

A análise das capacidades interna e externa de dupla camada permite avaliar de que maneira a área superficial do eléctrodo aumenta. Ambas sofrem um aumento, indicando que tanto a área superficial externa quanto interna aumentam. É interessante notar que a área interna sofre um aumento mais significativo, reflectindo-se no valor de ϕ , que também aumenta. Isso significa que o eléctrodo perde alguma compacidade, tornando-se mais poroso electroquimicamente.

Foram calculados também os parâmetros cinéticos antes e depois dos estudos de envelhecimento, de maneira a averiguar se há perda de eficiência dos eléctrodos para a RLO. As representações de Tafel corrigidas para a queda óhmica encontram-se apresentadas na figura 27:

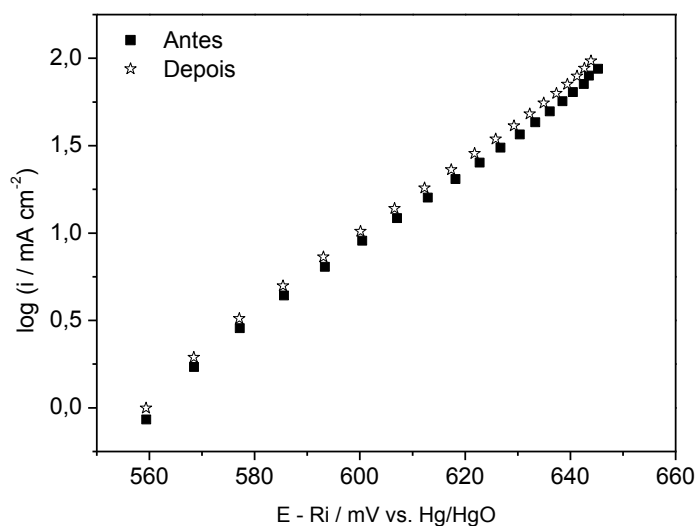


Figura 27: representações de Tafel corrigidas para eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M antes e depois dos estudos de envelhecimento.

Como se pode observar na figura 27, as linhas de Tafel não sofrem alterações significativas notando-se um aumento nas densidades de corrente, efeito do aumento de área superficial, já referido anteriormente e evidenciado nos parâmetros cinéticos apresentados na tabela 13:

Tabela 13: valores de parâmetros cinéticos obtidos antes e após os estudos de envelhecimento para eléctrodos Ni/LaNiO₃.

	b	$i_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{0R} / \text{mA cm}^{-2}$
<i>Antes dos estudos</i>	45 ± 1	$2,3 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-10}$
<i>Depois dos estudos</i>	45 ± 1	$2,5 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-10}$

O valor de b permaneceu constante, porém o valor de i_0 sofreu um ligeiro aumento, causado pelo aumento da área superficial dos eléctrodos. O valor de i_{0R} diminuiu ligeiramente.

5.2.4. Estudo da Reacção de Redução de O₂

O estudo da RRO foi realizado através de voltametria linear. Foram traçados voltamogramas cíclicos em KOH 1 M entre o valor de E_{oc} e - 550 mV, com velocidade de varrimento igual a 1 mV s^{-1} em KOH 1 M. Na figura 28 encontram-se os voltamogramas lineares representativos do comportamento do eléctrodos Ni/LaNiO₃ registados em diferentes atmosferas

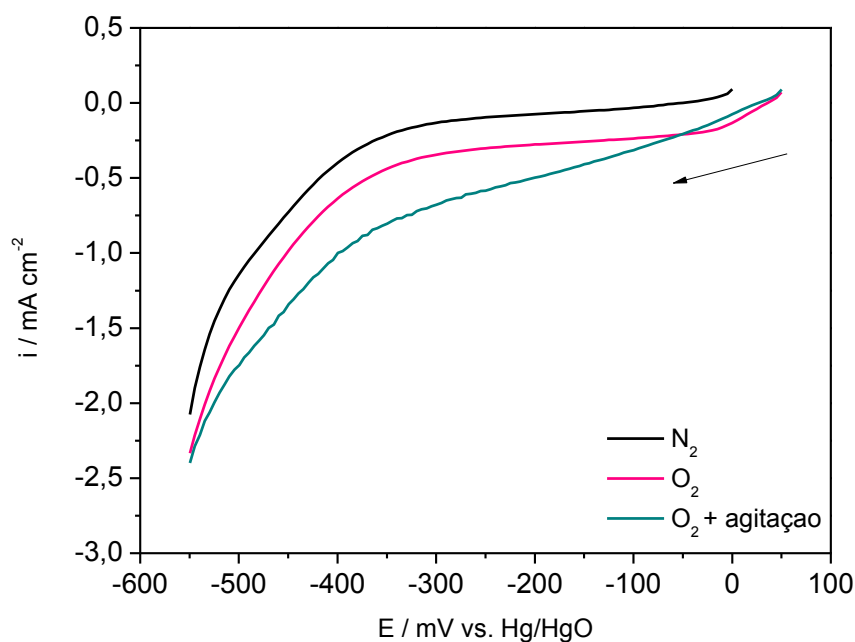


Figura 28: voltamogramas lineares representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M na região da RRO.

Uma vez que esta é uma reacção que apresenta severas limitações de transferência de massa, devido ao baixo coeficiente de difusão do O_2 , os parâmetros cinéticos só podem ser obtidos através de estudos com eléctrodos de disco rotativo ou de disco e anel rotativos. Porém a voltametria linear é uma técnica que pode dar alguma noção da actividade catalítica do eléctrodo para a RRO.

A figura 28 mostra um ligeiro aumento da densidade de corrente quando se passa do meio saturado em N_2 para o meio saturado em O_2 , indicando que na gama de potencial estudado se dá a RRO. Em atmosfera de O_2 e sob agitação do electrólito, observa-se um maior aumento nas densidades de corrente.

Comparando o valor da densidade de corrente para a RRO medido a um valor de E de -200 mV com agitação que foi de $-0,75 \text{ mA cm}^{-2}$ com o valor de $-0,50 \text{ mA cm}^{-2}$ obtido por Sunarso e colaboradores [38] nota-se que os eléctrodos preparados neste trabalho possuem uma densidade de corrente ligeiramente maior.

CAPÍTULO 6

Estudo do Efeito da Carga de Óxido no Comportamento dos Eléctrodos Ni/LaNiO₃

6. Estudo do Efeito da Carga de Óxido no Comportamento dos Eléctrodos Ni/LaNiO₃

Foram preparados eléctrodos Ni/LaNiO₃ com cargas de óxido entre $\sim 23 \text{ mg cm}^{-2}$ e $\sim 180 \text{ mg cm}^{-2}$, num total de 8 eléctrodos. Estes eléctrodos foram caracterizados electroquimicamente e os resultados encontram-se apresentados nesta secção.

6.1. Estudo do Potencial em Circuito Aberto

Os valores estabilizados de E_{oc} para eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido, m_{ox} , estão apresentados na figura 29:

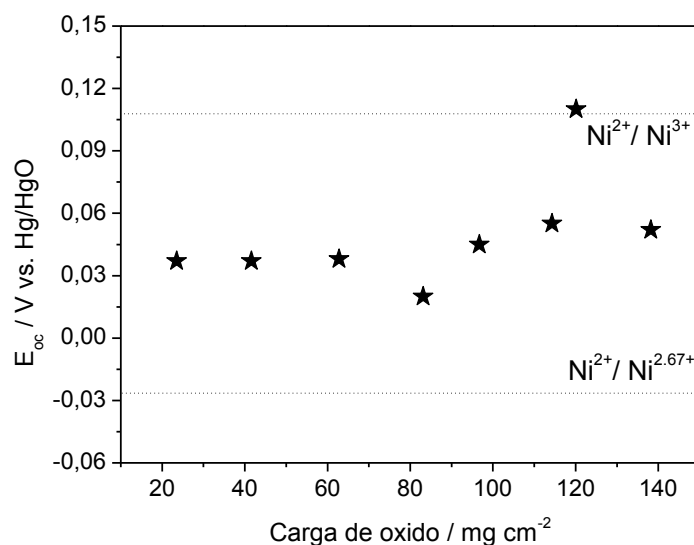


Figura 29: representação da variação do E_{oc} em função da carga de óxido para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1M.

Os resultados demonstram que o valor de E_{oc} não varia significativamente na gama de m_{ox} estudada. O par redox envolvido nos processos na interface eléctrodo/solução electrolítica é o mesmo para todos os eléctrodos, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, como referido anteriormente no capítulo 5.

6.2. Voltametria Cíclica

Aspectos gerais

Os eléctrodos preparados com diferentes cargas de óxido foram estudados por voltametria cíclica. Na figura 30 apresentam-se os voltamogramas registados para três cargas de óxido diferentes.

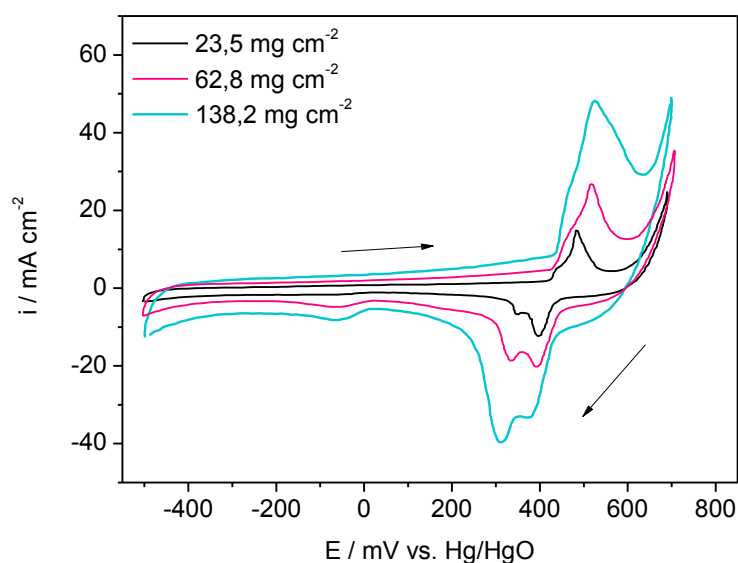


Figura 30: voltamogramas cíclicos representativos dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido. Realizados em KOH 1M entre -500 mV e $+700\text{ mV}$ com $v = 10\text{ mV s}^{-1}$.

A análise dos voltogramas apresentados permite concluir que o aumento da carga de óxido promove um aumento considerável das densidades de corrente debitadas no eléctrodo. Na região onde ocorre a RLO também se observa um aumento considerável nas densidades de corrente. O aparecimento de dois picos catódicos poderá estar relacionado com a presença de dois tipos de catião Ni³⁺ presentes, um presente na rede da perovskite e outro resultante da oxidação de Ni²⁺, que quando são reduzidos o fazem a valores de potencial ligeiramente diferentes, dando origem ao aparecimento de dois picos.

Os parâmetros voltamétricos para todos os eléctrodos preparados encontram-se listados na tabela 14.

Como se pode observar, ocorre um deslocamento dos picos anódico e catódico com o aumento da carga de óxido. Em geral, o pico anódico desloca-se para valores mais positivos e o catódico para valores mais negativos.

Tabela 14: parâmetros voltamétricos obtidos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1M com diferentes cargas de óxido.

$m_{ox} / \text{mg cm}^{-2}$	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$	$E^{\theta'} / \text{mV}$
23,5	492	404	88	448
41,6	496	400	96	448
62,8	512	392	120	452
83,2	520	336	184	428
96,7	530	390	140	460
120,1	590	330	260	460
138,2	520	376	144	448
170,5	545	320	225	433

O deslocamento observado nos valores de E_{pa} e E_{pc} tem como consequência a variação do valor da separação de picos. Na figura 31 encontra-se uma representação dos valores de ΔE_p em função da carga de óxido nos eléctrodos.

Pode notar-se que o valor de ΔE_p tem tendência a aumentar com a carga de óxido. Este resultado poderá ser explicado com base no efeito de maior queda óhmica, uma vez que as densidades de corrente são maiores para eléctrodos com maior carga de óxido.

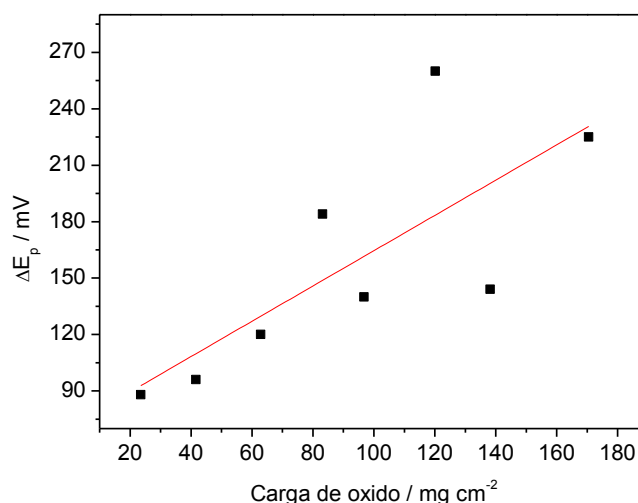


Figura 31: representação dos valores de separação de pico em função da carga de óxido para os eléctrodos Ni/LaNiO₃.

Na figura 32 apresenta-se a variação das densidades de corrente de pico anódica e catódica em função da carga de óxido nos eléctrodos. Verificou-se que ambas as densidades de corrente aumentam com a carga de óxido.

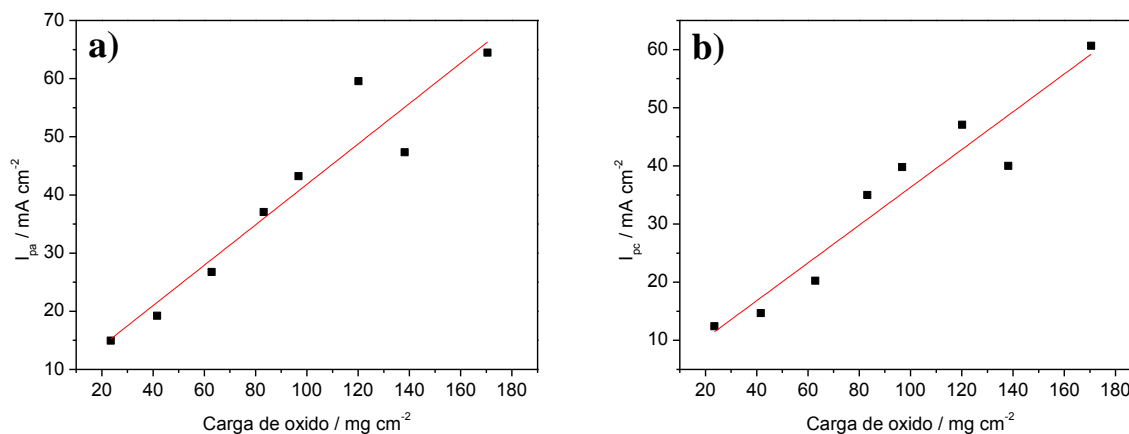


Figura 32: representações das densidades de corrente de pico anódicas (a) e catódicas (b) em função das cargas de óxido para os eléctrodos Ni/LaNiO₃.

Determinação da Área Electroquimicamente Activa

Foram feitos estudos na região capacitiva para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido. Na figura 33 apresenta-se voltamogramas cíclicos registados com velocidades de (a) 4 mV s⁻¹ e (b) 40 mV s⁻¹ para os diferentes valores de m_{ox} .

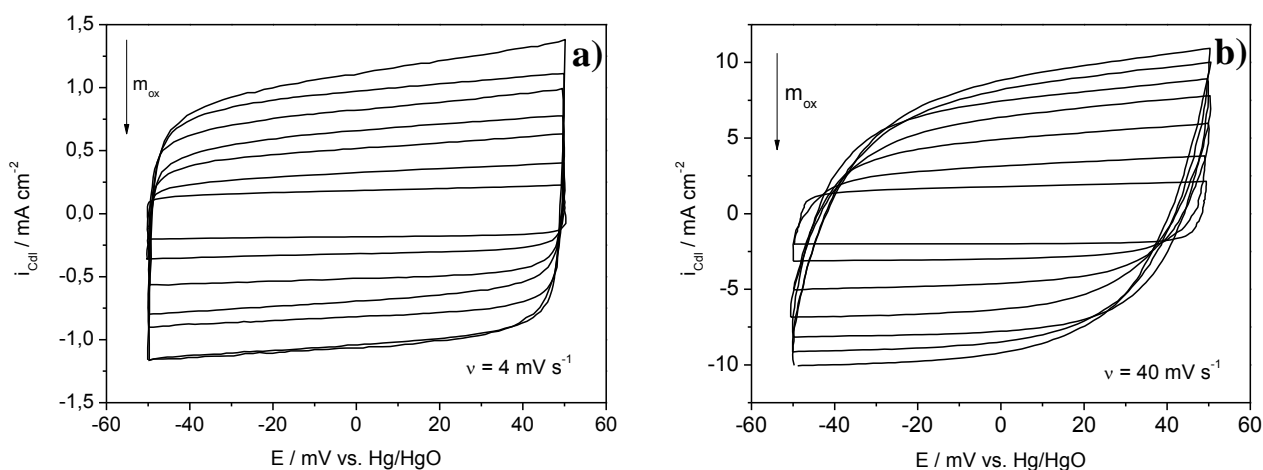


Figura 33: voltamogramas cíclicos capacitivos obtidos a (a) 4 mV s⁻¹ e (b) 40 mV s⁻¹ para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.

Observa-se que as densidades de corrente capacitiva para uma mesma velocidade de varrimento aumentam com o aumento da carga de óxido. No caso dos voltamogramas registados a 40 mV s⁻¹ pode notar-se distorções com o aumento da carga de óxido sobre os eléctrodos, o que poderá resultar de um aumento da resistência na interface óxido/electrólito

Na figura 34 mostra as representações de i_{cdl} vs. v para eléctrodos com diferentes cargas de óxido:

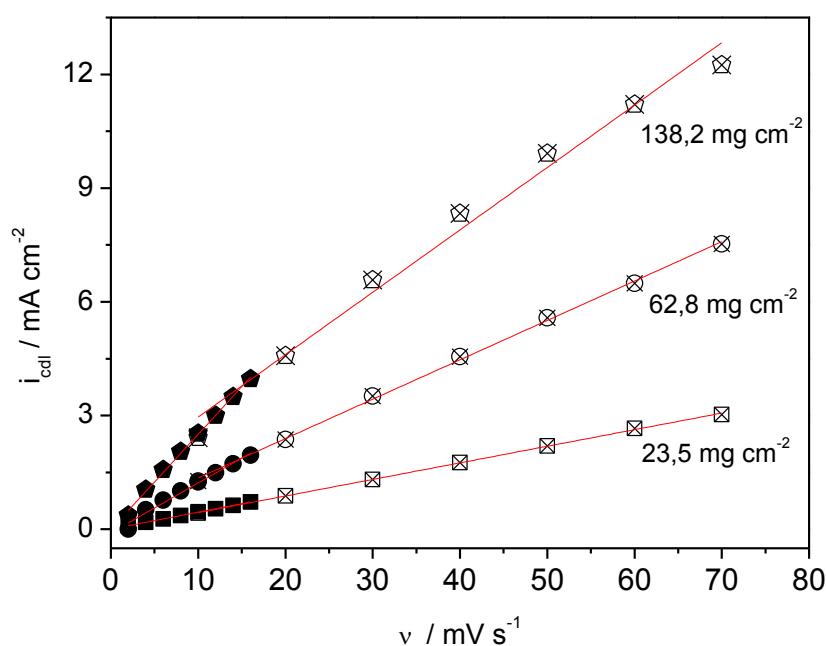


Figura 34: representação da corrente capacitiva em função da velocidade de varrimento para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido. Estudo feito entre -50 mV e $+50\text{ mV}$, com velocidades de varrimento variando entre 2 e 70 mV s^{-1} .

Para todos os eléctrodos estudados foram obtidas duas rectas, com diferentes declives. É possível observar um aumento dos declive com o aumento da carga de óxido sobre os eléctrodos, quer para baixos valores de v quer para altos valores de v . Esse aumento de declive resultará num aumento da capacidade de dupla camada e na variação dos factores de morfologia. Na tabela 15 apresentam-se os valores de capacidades da dupla camada e factores de morfologia para os eléctrodos com diferentes cargas de óxido.

Tabela 15: valores de capacidades da dupla camada e ϕ para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido.

$m_{ox} / \text{mg cm}^{-2}$	$C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$	$C_{dlex} / \text{F cm}^{-2}$	$C_{dlint} / \text{F cm}^{-2}$	ϕ	R_f
23,5	0,045	0,044	0,001	0,025	748
41,6	0,078	0,071	0,007	0,093	1300
62,8	0,121	0,104	0,017	0,138	2012
83,2	0,176	0,130	0,046	0,262	2928
96,7	0,193	0,171	0,022	0,114	3217
120,1	0,235	0,175	0,060	0,255	3910
138,2	0,251	0,165	0,087	0,345	4190
170,5	0,378	0,253	0,124	0,323	6297

Os dados apresentados na tabela 15 demonstram que de facto o valor de C_{dl} sofre um aumento significativo com o aumento da carga de óxido. Por outro lado, o aumento da capacidade externa do óxido é mais significativo que o da capacidade interna, porém o aumento causado será suficiente para provocar o aumento da porosidade electroquímica dos eléctrodos, evidenciado no aumento do valor de ϕ .

Essa situação é melhor visualizada através da observação da representação apresentada na figura 35.

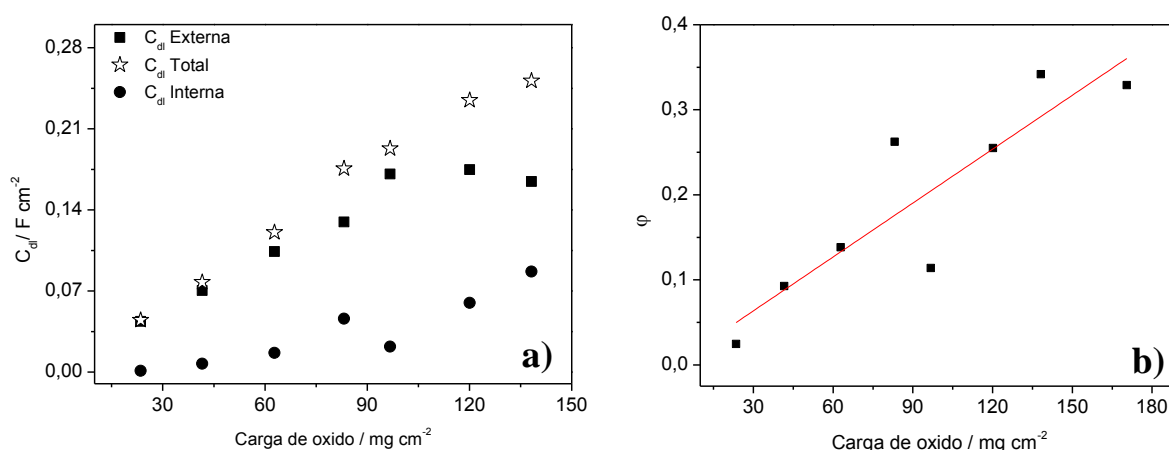


Figura 35: representação dos valores de capacidade de dupla camada(a) e dos valores de ϕ (b) para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em função da carga de óxido sobre os eléctrodos.

É possível verificar que a variação da carga de óxido tem bastante influência sobre as características dos eléctrodos, sendo que o aumento de m_{ox} favorece a preparação de eléctrodos com maiores porosidade e capacidades da dupla camada.

Uma vez que a área superficial electroquimicamente activa é proporcional à capacidade da dupla camada, estas variações causam também variações nos valores de R_f para os eléctrodos preparados como se pode observar na tabela 15.

Os dados mostram que o valor de R_f , e consequentemente a área superficial electroquimicamente activa dos eléctrodos sofrem variações significativas com a carga de óxido sobre os eléctrodos. O factor de rugosidade é tanto maior quanto maior for a carga de óxido dentro da gama estudada neste trabalho.

A figura 36 mostra uma representação dos valores de R_f em função da carga de óxido, acompanhado dos valores de R_f do substrato de espuma de níquel e de uma pastilha do óxido LaNiO₃ com a massa de óxido de $\sim 140\ mg\ cm^{-2}$ caracterizados em trabalho anterior a este [67].

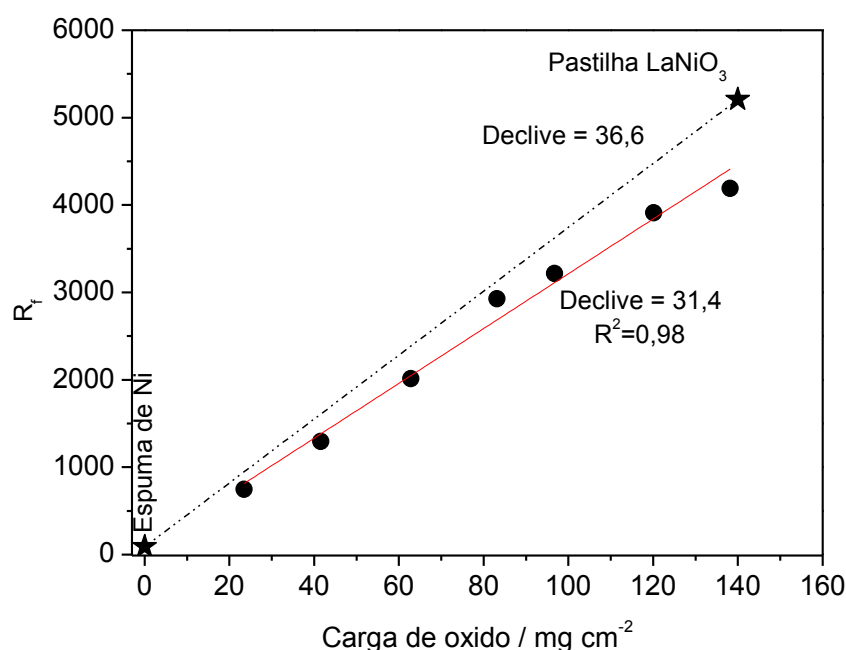


Figura 36: representação dos valores de R_f para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em função da carga de óxido sobre os eléctrodos.

Como se pode observar na figura 38 o valor de R_f aumenta linearmente com a carga de óxido dentro da gama estudada, $R^2 = 0,98$. Admitindo que o valor de R_f do eléctrodo tem uma contribuição da espuma de Ni e do óxido, a partir dos valores de R_f para a espuma ($R_f = 90$) e para um eléctrodo de LaNiO₃ pastilhado com $m_{ox} = 140 \pm 8 \text{ mg cm}^{-2}$ ($R_f = 5208$) foram determinados os valores de R_f para os eléctrodos.

A figura 36 mostra a recta calculada (a tracejado) a partir dos pressupostos referidos. Como se pode verificar as variações dos valores de R_f experimentalmente obtidos e os calculados são muito semelhantes, confirmando a influência da espuma e do óxido na rugosidade dos revestimentos de óxido.

6.3. Estudo da Reacção de Libertação de Oxigénio

Foram feitos estudos da RLO para os eléctrodos com diferentes cargas de óxido. Na figura 37 apresentam-se as curvas de polarização, corrigidas para a queda óhmica, para os eléctrodos com diferentes cargas de óxido.

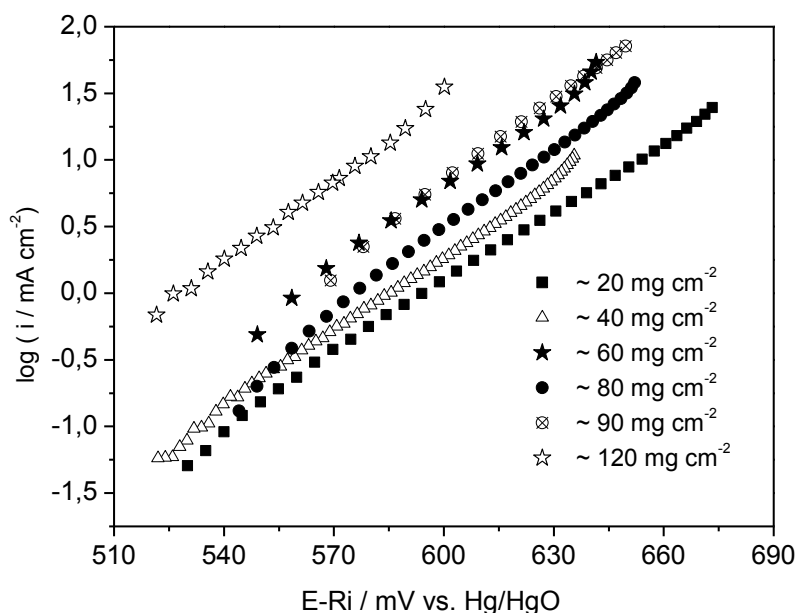


Figura 37: representações de Tafel, corrigidas para a queda óhmica, para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.

As rectas de Tafel são paralelas para os diferentes eléctrodos, ocorrendo um deslocamento para valores de potenciais menos positivos com o aumento das cargas de óxido, o que é resultado de uma maior actividade catalítica. O início da RLO aparece a valores de potenciais mais baixos e com maiores densidades de corrente indicando que os eléctrodos com maior carga de óxido são mais activos.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das representações de Tafel estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16: valores de R_f e parâmetros cinéticos para a RLO para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.

<i>Carga de Óxido</i> / mg cm^{-2}	R_f	b / mV	i_0 / mA cm^{-2}	i_{0R} / mA cm^{-2}
20 ± 1	848 ± 50	56	$5,8 \times 10^{-6}$	$68,0 \times 10^{-10}$
40 ± 1	1950 ± 328	52	$4,1 \times 10^{-6}$	$21,0 \times 10^{-10}$
60 ± 1	2032 ± 10	49	$5,6 \times 10^{-6}$	$28,0 \times 10^{-10}$
80 ± 1	3053 ± 455	47	$1,6 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-10}$
90 ± 1	3365 ± 85	47	$3,3 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-10}$

120 ± 1	3444 ± 233	47	13,0 × 10 ⁻⁶	37,8 × 10 ⁻¹⁰
---------	------------	----	-------------------------	--------------------------

O valor de declive de Tafel varia de 56 mV para uma carga de óxido de 20 ± 1 mg cm⁻² para 47 mV a partir de 80 ± 1 mg cm⁻², mostrando uma tendência de diminuição do valor de declive de Tafel para a carga de óxido superior a 60 ± 1 mg cm⁻². Relativamente aos valores de i_0 a variação não é muito significativa com excepção do eléctrodo com $m_{ox} = 120 \pm 1$ mg cm⁻². Relativamente aos valores de i_{OR} a, para $m_{ox} > 80 \pm 1$ mg cm⁻² verifica-se um aumento quando m_{ox} , indicando que para além de efeitos geométricos se observa um aumento na actividade catalítica intrínseca.

6.4. Estudo da Reacção de Redução de Oxigénio

A avaliação da actividade catalítica dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ com a carga de óxido, foi feita comparando as densidades de corrente na zona da RRO obtidas para os diferentes eléctrodos. Verificou-se que o aumento da carga de óxido provoca um aumento das densidades de corrente e o surgimento de um pico bem definido e intenso centrado a ≈ -50 mV. Na figura 38 mostra-se a região de potencial onde ocorre a RRO retirada de um voltamograma cíclico registado para um eléctrodo Ni/LaNiO₃ em KOH 1 M e com $m_{ox} = 62,8$ mg cm⁻².

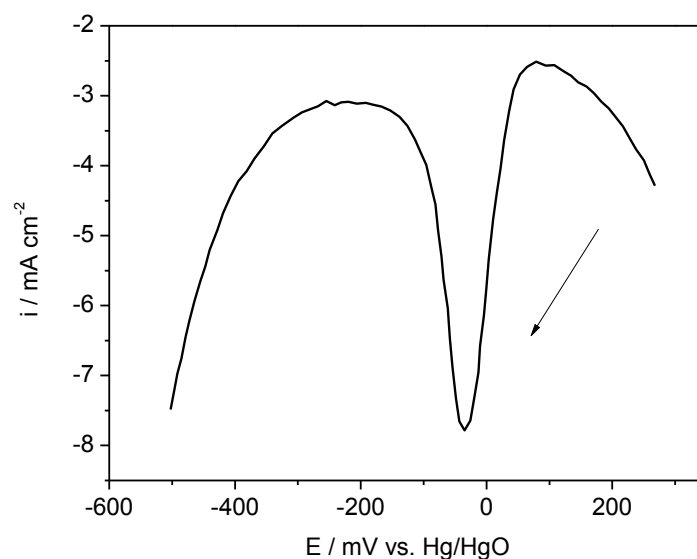


Figura 38: voltamograma registado para um eléctrodo Ni/LaNiO₃ com carga de óxido 62,8 mg cm⁻² obtido a partir de um voltamograma cíclico realizado em KOH 1M com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A razão da boa definição do pico correspondente à redução de oxigénio deve-se ao facto de que o eléctrodo foi polarizado a 700 mV.

Os valores de densidade de corrente medida directamente dos voltamogramas cíclicos traçados entre - 600 e +700 mV estão apresentados na tabela 17.

Como se pode observar, as densidades de corrente para a RRO aumentam com o aumento da carga de óxido de óxido, sugerindo que o aumento de m_{ox} melhora a actividade catalítica dos eléctrodos para esta reacção.

Tabela 17: valores da corrente para a RRO em KOH 1 M para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido.

<i>Carga de Óxido / mg cm⁻²</i>	<i> i / mA cm⁻²</i>
23,5	1,8
41,6	4,0
62,8	7,8
83,2	7,7
138,2	8,0

CAPÍTULO 7

**Estudo do Efeito da Adição de Nanopartículas de Pt-Ru
Suportadas em Carbono no Comportamento dos Eléctrodos
Ni/LaNiO₃**

7. Estudo do Efeito da Adição de Nanopartículas de Pt-Ru Suportadas em Carbono no Comportamento dos Eléctrodos Ni/LaNiO₃

Foram preparados eléctrodos com nanopartículas na quantidade de 5% em massa relativamente ao óxido LaNiO₃. Estes eléctrodos foram caracterizados morfológica e electroquimicamente e os resultados são apresentados nesta secção.

7.1. Caracterização morfológica

7.1.1. Microscopia Óptica

Na figura 39 apresentam-se imagens de microscopia óptica dos eléctrodos preparados de Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

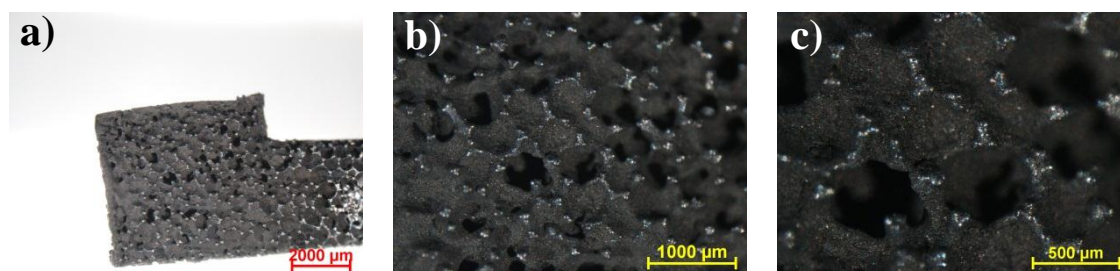


Figura 39: imagens de microscopia óptica com ampliações de: a) 10 ×, b) 30 × e c) 60 ×, representativas dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

As imagens revelam que os filmes preparados com a adição das nanopartículas têm morfologia semelhante aos da perovskite LaNiO₃. Os filmes apresentam homogeneidade e poros de acordo com a morfologia da espuma de níquel.

7.1.2. Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energias

Foram obtidas imagens de SEM para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru com diferentes ampliações, que estão apresentadas na figura 40 em conjunto com imagens obtidas para eléctrodos Ni/LaNiO₃.

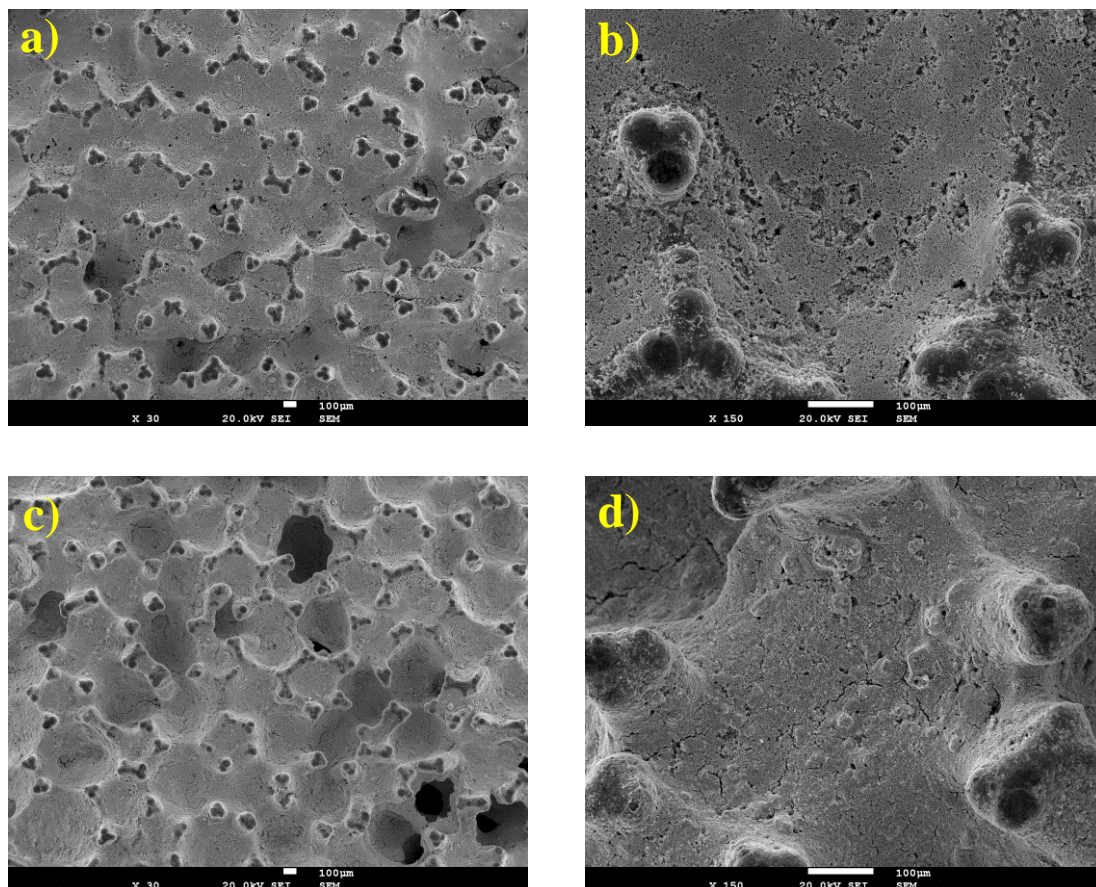


Figura 40 : imagens de SEM para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ com ampliações de (a) 30 × e (b) 150 × e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru com ampliações de (c) 30 × e (d) 150 ×.

A análise das imagens mostra que com a adição das nanopartículas não se observam alterações significativas na morfologia dos eléctrodos.

A observação dos eléctrodos por SEM foi acompanhado do estudo de EDS de maneira a verificar a presença das nanopartículas e a sua distribuição no filme. Assim,

foram feitos mapas de distribuição e estudos quantitativos de cada elemento. Na figura 41 está apresentado um espectro de elementos obtido experimentalmente, acompanhado de uma imagem de SEM da região onde foi feito o estudo de EDS.

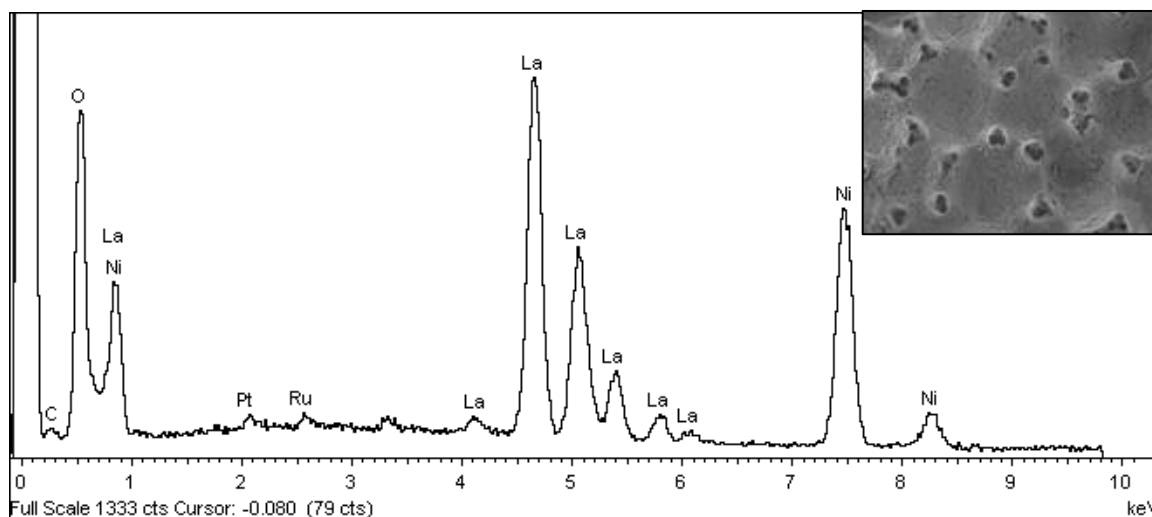


Figura 41: espectro de EDS para um eléctrodo Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru, em detalhe imagem de SEM da região onde foi realizada o estudo de EDS.

É possível observar que todos os elementos que constituem o óxido bem como os do substrato estão presentes no espectro de elementos. Relativamente às nanopartículas os picos apresentam baixas intensidades, indicativo da sua pequena quantidade, como era de esperar. A presença de carbono é devido ao facto de as nanopartículas estarem dispersas em carbono. Na tabela 18 apresentam-se as percentagens relativas dos elementos de interesse presentes no espectro de EDS.

Tabela 18: percentagem atómica dos elementos presentes no espectro de EDS obtido experimentalmente para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

<i>Elemento</i>	<i>% Atómica</i>
Ni	21,33
La	14,18
Ru	0,23
Pt	0,20

A partir das percentagens atómicas, foi calculada a razão entre o valor obtido experimentalmente e o valor teórico esperado. Os valores encontram-se apresentados na tabela 19.

Tabela 19: percentagem atómica dos elementos presentes no espectro de EDS obtido experimentalmente para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

<i>% Atómica</i>	<i>Valor Teórico</i>	<i>Valor Experimental</i>
Ni/La	1	1,5
Pt/Ru	1	0,9
La/Ru	58	61,6

Os resultados obtidos demonstram que o Ni está presente em maior quantidade que o La, enquanto que o resultado esperado era de que estivessem em mesma percentagem, uma vez que a proporção estequiométrica de La:Ni no óxido LaNiO₃ é 1:1. Este resultado foi atribuído aos pontos da espuma de Ni que estão expostos, pois não foram completamente cobertos com o filme do óxido, provocando um aumento de intensidade nos picos relativamente a este elemento. O que pode ser visualizado no mapa de distribuição do Ni apresentado na figura 42.

A razão Pt/Ru obtida experimentalmente é próximo do valor fornecido pelo fabricante, que é de 1:1. A razão nanopartículas/La é ligeiramente superior à esperada, isso poderá ter sido causado por falta de rigor na medida da massa das nanopartículas adicionadas.

O mapeamento dos elementos presentes no filme está apresentado na figura 42:

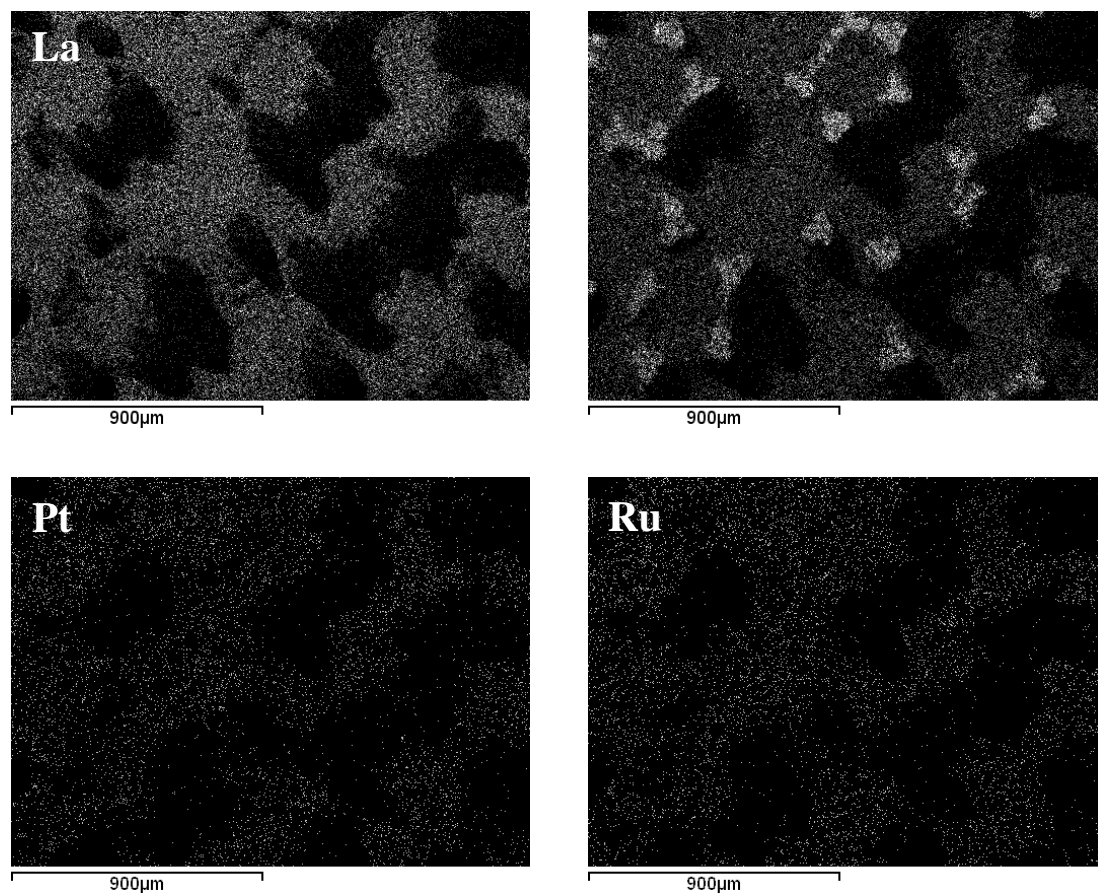


Figura 42: mapa de distribuição de elementos La, Ni, Pt e Ru obtidos por EDS para eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

Os mapas de elementos apresentados na figura 42 demonstram que os elementos estão bem distribuídos de maneira homogénea sobre a superfície dos eléctrodos, inclusive as nanopartículas, evidenciando que o método de preparação de eléctrodos utilizado favorece a obtenção de eléctrodos com superfície homogénea.

7.2. Caracterização Electroquímica

7.2.1. Potencial em Circuito Aberto

A variação de E_{oc} em função do tempo para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru é apresentada na figura 43.

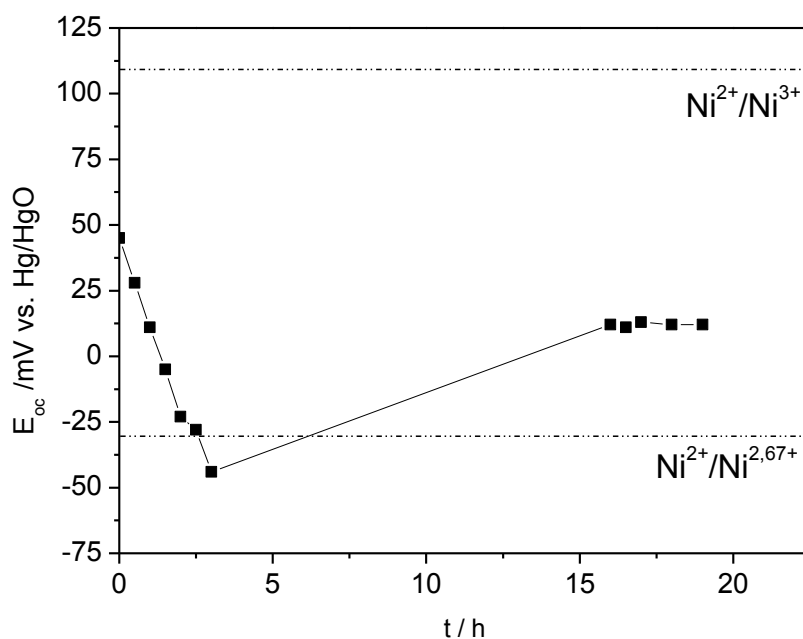


Figura 43: valores de E_{oc} medidos em função do tempo para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru em KOH 1M.

Os valores de E_{oc} medidos para estes eléctrodos mostram que não ocorrem alterações significativas com a adição das nanopartículas. O par redox que controla o equilíbrio não se altera, mantendo-se o valor entre os valores termodinâmicos calculados para os pares Ni^{2+}/Ni^{3+} e $Ni^{2+}/Ni^{2,67+}$.

7.2.1. Voltametria cíclica:

Aspectos gerais

Um voltamograma cíclico representativo para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru está apresentado na figura 44 juntamente com um voltamograma registado em KOH 1M para um eléctrodo Ni/LaNiO₃ com m_{ox} similar.

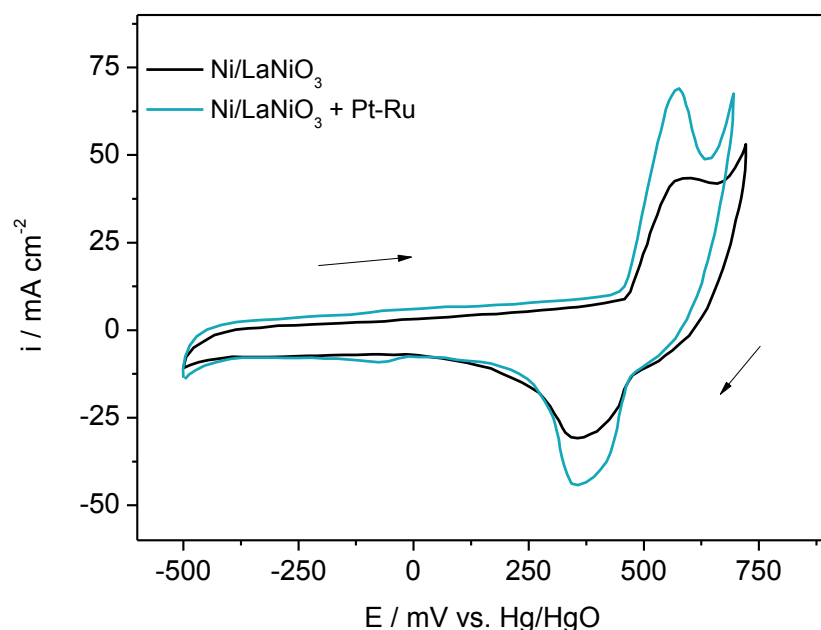


Figura 44: voltamogramas cíclicos obtidos após estabilização para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru, realizados entre - 500 e + 700 mV; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, em KOH 1M.

O voltamograma cíclico para o eléctrodo contendo nanopartículas de Pt-Ru é semelhante ao registado para o Ni/LaNiO₃. Os valores de potenciais de pico anódico e catódico, devidos à oxidação e redução do par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, aparecem a valores muito próximos para os dois eléctrodos, porém os eléctrodos com nanopartículas apresentam densidades de corrente mais. Com base na análise dos voltamogramas são apresentados os parâmetros voltamétricos na tabela 20.

Tabela 20: parâmetros voltamétricos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

Eléctrodo	$E_{\text{pa}} / \text{mV}$	$E_{\text{pc}} / \text{mV}$	$\Delta E_{\text{p}} / \text{mV}$	$E^{0'} / \text{mV}$	$i_{\text{pa}} / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{\text{pc}} / \text{mA cm}^{-2}$
Ni /LaNiO ₃	602	356	249	479	43	31
Ni /LaNiO ₃ + Pt-Ru	576	357	219	467	69	44

Como se pode observar, os potenciais de pico são semelhantes para os dois eléctrodos, no entanto, a separação de picos é menor para o eléctrodo com nanopartículas, o que sugere menor queda óhmica na interface.

Relativamente aos valores de densidades de corrente de pico, o eléctrodo contendo nanopartículas Pt-Ru apresentou valores mais elevados.

Com o intuito de entender se o aumento das densidades de corrente observadas é devido à presença das nanopartículas ou do carbono que é o dispersante das nanopartículas e que está presente em maior quantidade, foi feito também um estudo de eléctrodos preparados com uma mistura de LaNiO₃ + C 5% (m/m). Na figura 45 apresenta-se voltamogramas cíclicos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃, Ni/LaNiO₃ + C e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru, normalizados para a carga de óxido. No anexo C encontra-se um voltamograma cíclico registado para um eléctrodo preparado com as nanopartículas sobre a espuma de níquel, Ni/Pt-Ru.

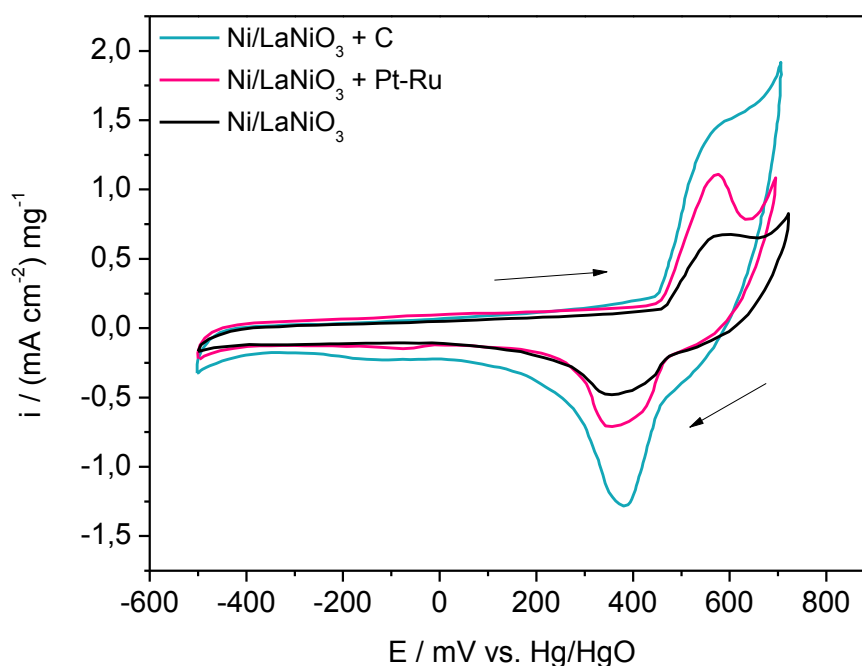


Figura 45: voltamogramas cíclicos obtidos após estabilização dos eléctrodos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃, Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru e Ni/LaNiO₃ + C. Realizados entre - 500 e + 700 mV; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em KOH 1M.

Os voltamogramas cíclicos demonstram que os eléctrodos que contêm nanopartículas ou carbono apresentam densidades de corrente mais elevadas. Porém, o aumento é mais acentuado na presença de carbono, o que se justifica pelo facto do carbono se encontrar em maior quantidade que as nanopartículas e ser condutor. Há relatos de autores que adicionam carbono ao óxido em pequenas concentrações justamente com intuito de aumentar as densidades de corrente [27, 38].

Pode dizer-se que tanto o carbono quanto as nanopartículas contribuem para o aumento das densidades de corrente debitadas nos eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

Determinação da Área Electroquimicamente Activa

De maneira similar os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru, Ni/LaNiO₃ + C e Ni/ Pt-Ru foram estudados na região capacitiva com diferentes velocidades de varrimento e as representações i_{cdl} vs. ν encontram-se apresentadas na figura 46.

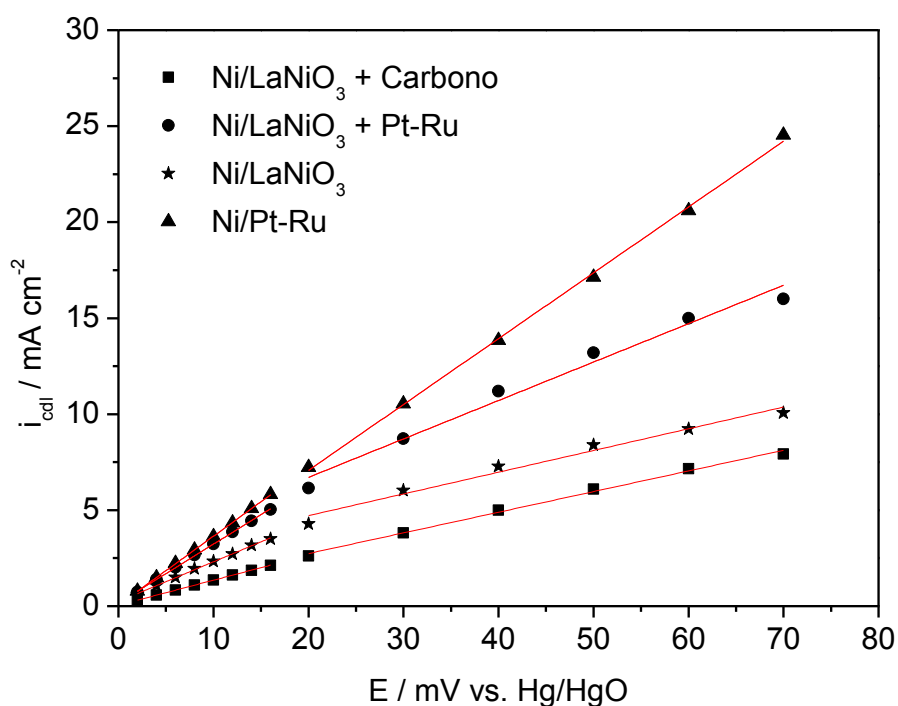


Figura 46: representação de intensidades de correntes capacitivas em função da velocidade de varrimento para os eléctrodos Ni/LaNiO₃, Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru, Ni/LaNiO₃ + C e Ni/Pt-Ru; com velocidades de varrimento entre 2 mV s⁻¹ e 70 mV s⁻¹.

Como se pode observar foram obtidas duas rectas com declives diferentes para todos os eléctrodos. O maior declive foi encontrado para o eléctrodo Ni/Pt-Ru e o menor para o eléctrodo Ni/LaNiO₃ + C. O valor de capacidades de dupla camada calculado para os diferentes eléctrodos encontra-se na tabela 21:

Tabela 21: valores de capacidades de dupla camada, R_f e ϕ para os diferentes eléctrodos estudados.

Eléctrodo	$m_{ox} / \text{mg cm}^{-2}$	$C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$	$C_{dext} / \text{F cm}^{-2}$	$C_{dint} / \text{F cm}^{-2}$	ϕ	R_f
Ni / LaNiO ₃	89,0	0,207	0,150	0,057	0,28	3455
Ni / LaNiO ₃ + Pt-Ru	87,0	0,307	0,215	0,092	0,24	5112
Ni / LaNiO ₃ + C	52,00	0,130	0,113	0,018	0,13	2172
Ni / Pt-Ru	8,8	0,359	0,341	0,017	0,05	17150

Os eléctrodos que apresentaram maior capacidade de dupla camada foram Ni/Pt-Ru e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru, indicando que a adição das nanopartículas ao eléctrodo Ni/LaNiO₃ provoca um aumento da capacidade de dupla camada. Quanto à adição de carbono, os resultados não comparáveis, uma vez que as cargas de óxido são muito diferentes.

As capacidades de dupla camada internas são baixas, resultando em factores de morfologia menores que 0,3 o que indica a baixa porosidade electroquímica dos eléctrodos.

Os resultados obtidos demonstram que a adição das nanopartículas ao óxido promove o aumento do valor de R_f e, consequentemente, da área superficial electroquimicamente activa dos eléctrodos. Estes resultados não estão de acordo com os resultados obtidos por BET, o que poderá ser consequência da diferença nos métodos utilizados uma vez que o método BET mede a área superficial da interface sólido/gás, o R_f está relacionado com a área superficial electroquimicamente activa da interface sólido/líquido.

7.2.3. Estudo das Reacções Electroquímicas de O₂

7.3.1. Reacção de Libertação de O₂

Na figura 47 apresentam-se as rectas de Tafel corrigidas para a queda óhmica para os eléctrodos Ni/LaNiO₃, Ni/LaNiO₃+Pt-Ru, Ni/LaNiO₃ + C e Ni/Pt-Ru.

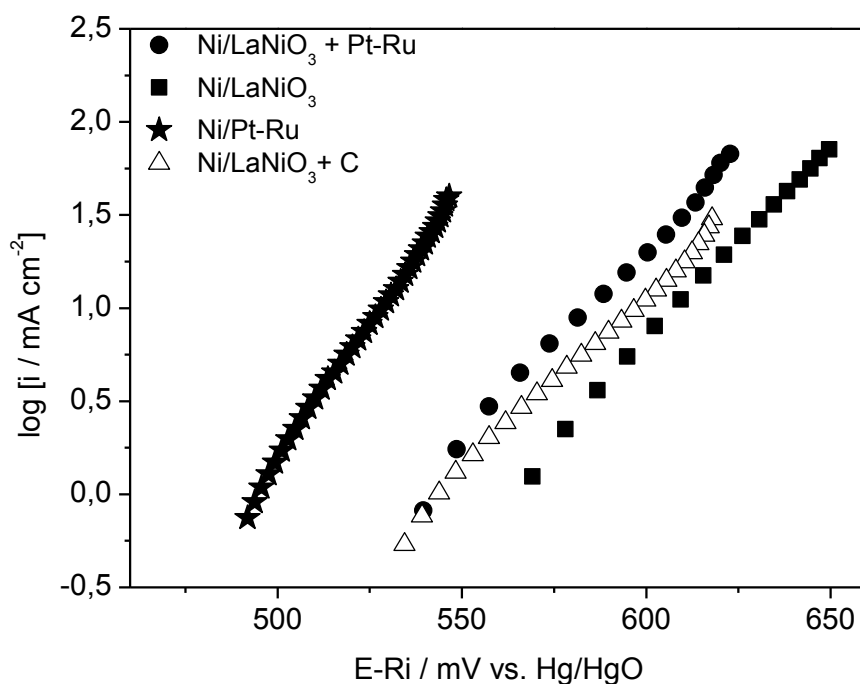


Figura 47: representações de Tafel corrigidas para a queda óhmica para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru em KOH 1M.

Como se pode observar os eléctrodos que possuem maior actividade catalítica para a RLO são o Ni/Pt-Ru e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru. Os parâmetros cinéticos obtidos a partir destas representações estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22: parâmetros cinéticos para a RLO obtidos em KOH 1 M para os diferentes eléctrodos estudados.

<i>Eléctrodo</i>	<i>b / mV</i>	<i>i</i> ₀ / mA cm ⁻²	<i>i</i> _{0R} / mA cm ⁻²
Ni / LaNiO ₃	47	4,8 × 10 ⁻⁶	1,4 × 10 ⁻⁹
Ni / LaNiO ₃ + Pt-Ru	47	10,0 × 10 ⁻⁶	2,0 × 10 ⁻⁹
Ni / LaNiO ₃ + C	54	34,0 × 10 ⁻⁶	16,0 × 10 ⁻⁹
Ni / Pt-Ru	34	2,3 × 10 ⁻⁶	0,4 × 10 ⁻⁹

Os declives de Tafel são aproximadamente os mesmos para dois eléctrodos Ni/LaNiO₃ os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru, indicando que a adição das nanopartículas

não provoca mudança no mecanismo da RLO, observando um deslocamento da recta de Tafel para valores de potencial mais baixos e densidades de corrente mais elevadas. Estes aspectos são indicativos da maior actividade catalítica dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ para a RLO com a adição das nanopartículas.

Estes resultados demonstram que a adição das nanopartículas promovem uma melhoria na actividade catalítica dos eléctrodos para a RLO. Os resultados parecem indicar que o aumento da actividade catalítica será devido tanto a factores geométricos, reflectidos no aumento do R_f , como a factores electrónicos, reflectidos no aumento de i_{OR} .

7.3.1.1. Estabilidade dos Eléctrodos em Condições de Operação Anódica – Libertação de O₂

Foram feitos estudos de envelhecimento dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru com o intuito de verificar a sua estabilidade em condições de funcionamento anódicas. O estudo foi feito de maneira similar ao realizado para os eléctrodos Ni/LaNiO₃. Na figura 48 encontra-se a representação do valor de E corrigido ($E-Rl$) para a queda óhmica em função do tempo. A densidade de corrente aplicada ao eléctrodo foi 100 mA cm⁻² durante 50 h.

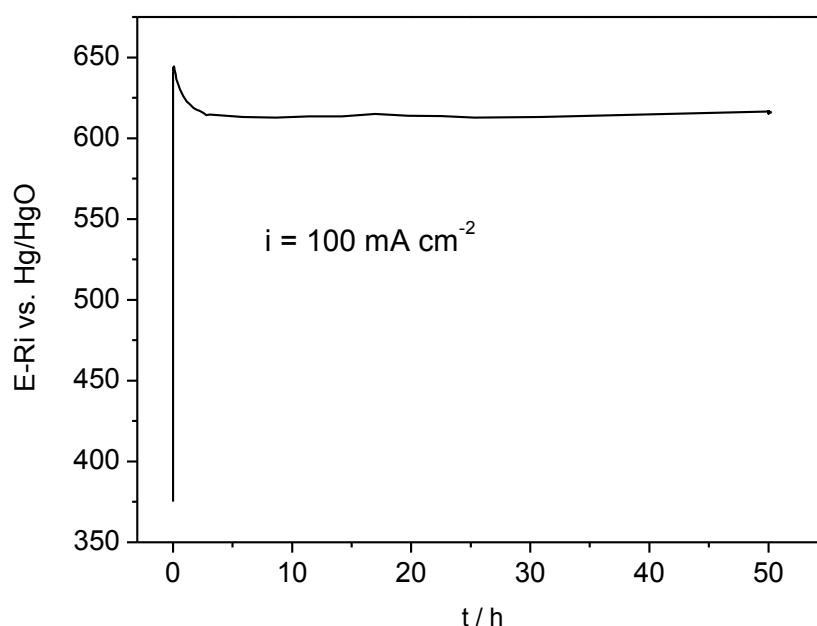


Figura 48: representação do valor de E-Ri em função do tempo obtida para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru em KOH 1M, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ $t = 50 \text{ h}$.

O perfil de variação de potencial é semelhante ao obtido para os eléctrodos Ni/LaNiO₃. Inicialmente o valor de potencial aumenta até atingir um valor máximo e estabiliza, não sofrendo alterações significativas após 50 horas de operação. O facto do valor de potencial permanecer constante indica que o eléctrodo é estável em condições de densidades de corrente elevadas.

Na figura 49 apresenta-se a variação de E_{oc} realizado antes e após o estudo de estabilidade.

O valor de E_{oc} medido aumenta aproximadamente 350 mV após os ensaios de cronopotenciometria. A partir dos valores de potencial calculados termodinamicamente, pode concluir-se que esse aumento de potencial é causado pelo aumento da concentração de Ni³⁺, deslocando o valor de E_{oc} para valores mais positivos.

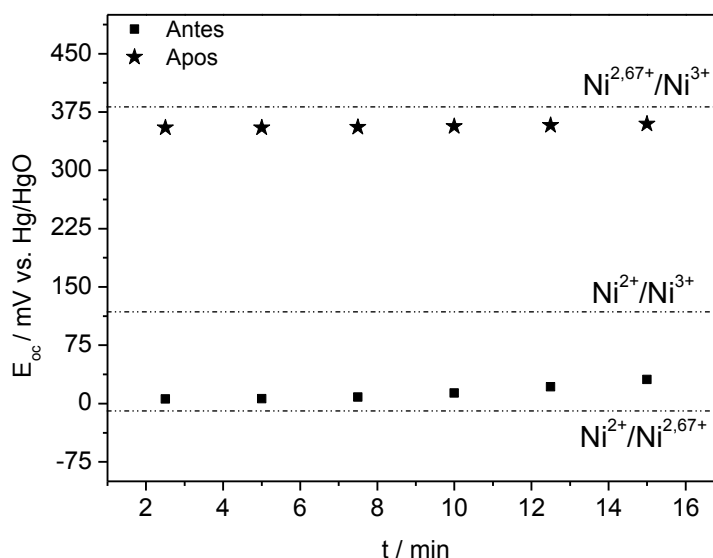


Figura 49: valores de E_{oc} antes e após o estudo de estabilidade dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

Foram feitos estudos de voltametria cíclica antes e após os estudos de estabilidade. Os voltamogramas traçados são apresentados na figura 50.

A análise dos voltamogramas cíclicos demonstra que as características electroquímicas dos eléctrodos não são alteradas. A diferença mais significativa nos voltamogramas é o valor de densidade de corrente, que aumenta após os ensaios de cronopotenciometria. Não houve perda de massa do óxido durante os ensaios, pelo que se pode afirmar que os filmes preparados são estáveis nas condições de operação anódica dos eléctrodos.

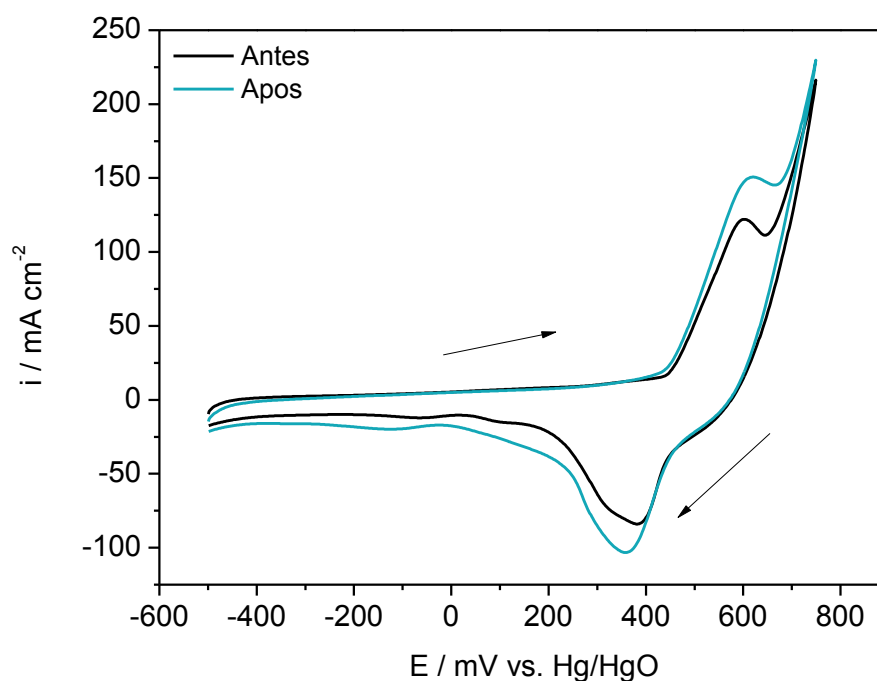


Figura 50: voltamogramas cíclicos traçados para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru antes e após os estudos de cronopotenciometria em KOH 1M.

A alteração nas densidades de corrente é um indicativo que a área superficial electroquimicamente activa do eléctrodo poderá ter sofrido alterações. Na tabela 23 encontram-se os valores de capacidade de dupla camada e factores de rugosidade e morfologia dos eléctrodos antes e depois do estudo.

Tabela 23: valores de capacidades de dupla camada, R_f e ϕ para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

	$C_{dlint} / F\text{ cm}^{-2}$	$C_{dllex} / F\text{ cm}^{-2}$	R_f	ϕ
<i>Antes</i>	0,092	0,214	5112	0,30
<i>Depois</i>	0,063	0,243	5088	0,21

Com base na observação da tabela nota-se que para estes eléctrodos não se observou alterações significativas nos factores de rugosidade e morfologia.

Na tabela 24 estão apresentados os parâmetros cinéticos calculados para a RLO em KOH 1 M antes e depois do estudo de estabilidade.

Tabela 24: valores de parâmetros cinéticos para a RLO em KOH 1 M para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

	b / mV	$i_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{0R} / \text{mA cm}^{-2}$
Antes dos estudos	47	$1,12 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-9}$
Após os estudos	47	$9,22 \times 10^{-6}$	$1,81 \times 10^{-9}$

Como se pode observar, o declive de Tafel não sofre alteração, observando-se uma ligeira diminuição nas densidades de corrente de troca aparente e real que reflecte o valor mais baixo de R_f .

É possível concluir que estes eléctrodos apresentam boa estabilidade nas condições de trabalho testadas neste trabalho.

7.3.2. Reacção de Redução de O₂

A reacção de redução de O₂ foi estudada através de voltametria linear, de modo análogo ao descrito anteriormente. Os voltamogramas lineares registados para o eléctrodo Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru em KOH 1 M estão apresentados na figura 51.

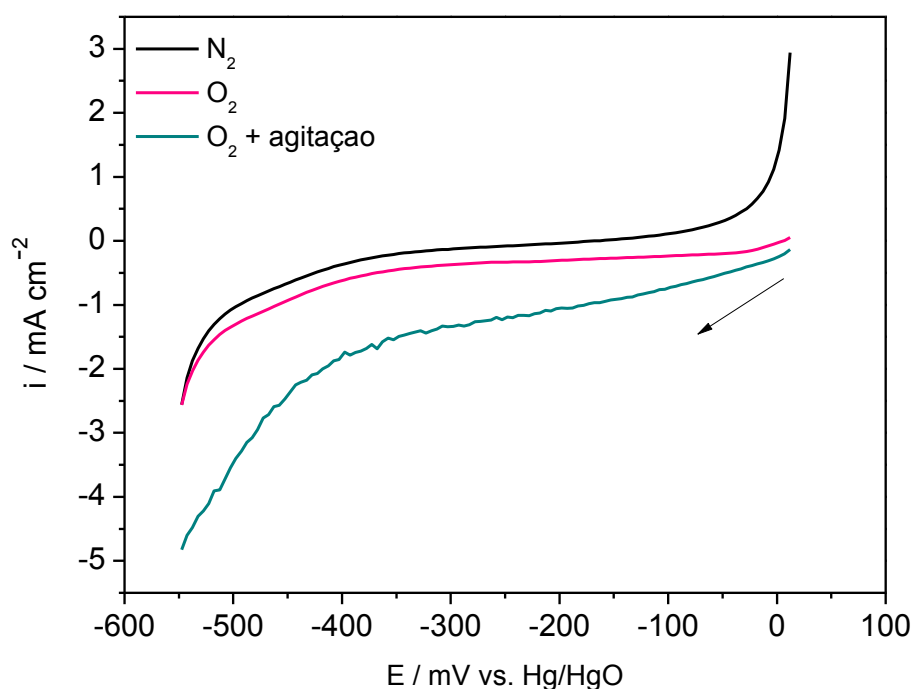


Figura 51: voltamogramas lineares representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru na região da RRO em KOH 1M.

A densidade de corrente na região da RRO aumenta quando o meio está saturado com O₂ e sob agitação, o que é de se esperar uma vez que o O₂ tem um coeficiente de difusão muito baixo, usualmente limitando o estudo da RRO.

Na figura 52 apresentam-se voltamogramas lineares para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru registado em KOH 1 M em meio saturado com O₂.

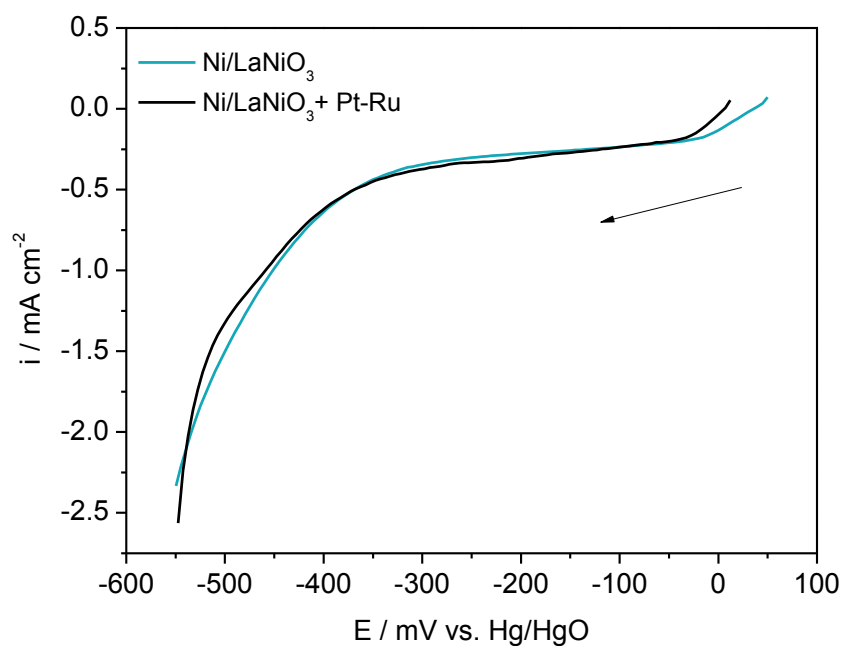


Figura 52: voltamogramas lineares representativos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru na região da RRO.

Como se pode observar, os dois eléctrodos preparados com a adição das nanopartículas possuem densidades de corrente semelhantes, indicando que a adição das nanopartículas não tem efeito na actividade catalítica dos eléctrodos para a reacção de redução do O₂.

CAPÍTULO 8

Caracterização dos Eléctrodos PC/LaNiO₃

8. Caracterização dos Eléctrodos PC/LaNiO₃

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo de eléctrodos do óxido LaNiO₃ utilizando como substrato o papel de carbono. No ANEXO D é possível encontrar o estudo electroquímico realizado para o papel de carbono utilizado como substrato.

8.1. Caracterização morfológica

8.1.1. Microscopia Óptica

A superfície dos eléctrodos PC/ LaNiO₃ foi observada por microscopia óptica. As imagens obtidas estão encontradas na figura 53.

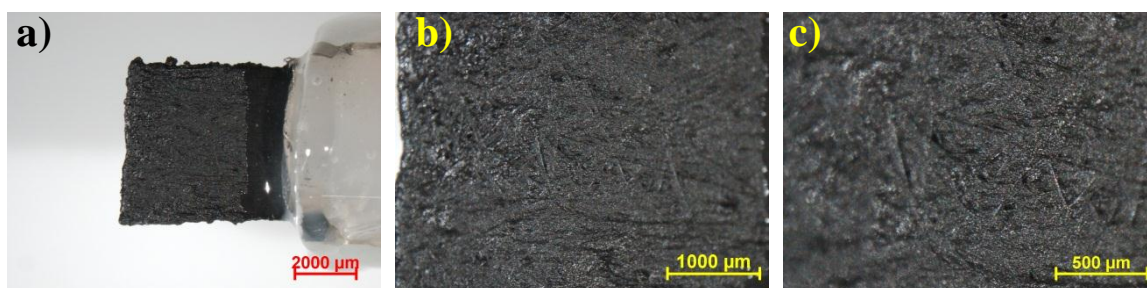


Figura 53: imagens de microscopia óptica com ampliações de: a) 10 ×, b) 30 × e c) 60 ×, representativa dos eléctrodos PC/LaNiO₃.

As imagens mostram que os eléctrodos apresentam uma morfologia lisa e homogénea, onde se pode notar que o eléctrodo está aparentemente bem revestido com um filme fino do óxido. – preparado apenas com uma camada de catalisador. É possível observar as saliências das fibras que formam o papel de carbono.

8.2. Caracterização Electroquímica

8.2.1. Potencial em Circuito Aberto

As medidas de potencial em circuito aberto foram realizadas para os eléctrodos PC/LaNiO₃, e os resultados obtidos encontram-se na figura 54:

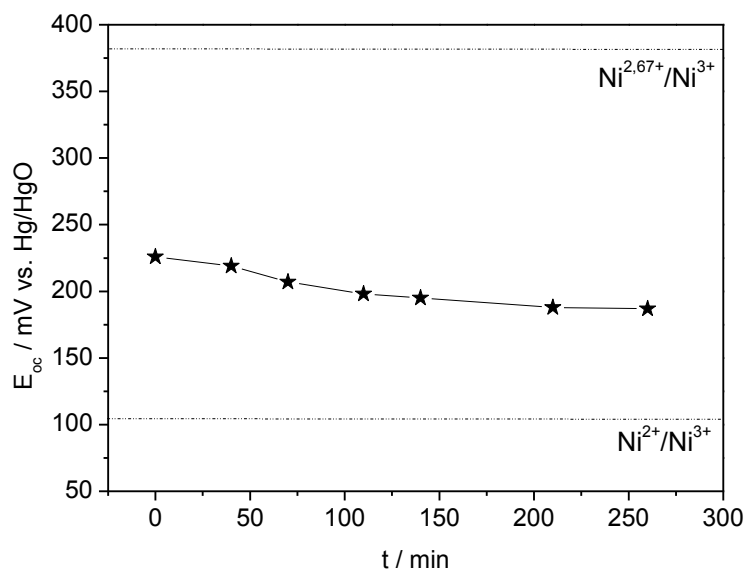


Figura 54: valor de potencial em circuito medido em função do tempo em KOH 1M para os eléctrodos PC/LaNiO₃.

O valor de E_{oc} medido para estes eléctrodos encontra-se alguns milivolts acima dos valores calculados termodinamicamente para o par redox Ni^{2+}/Ni^{3+} . O deslocamento para valores mais positivos será causado pela maior concentração de Ni^{3+} na superfície dos eléctrodos relativa aos valores obtidos para os eléctrodos sobre espuma de níquel, sendo portanto, explicado pela diferença no tipo de substrato. O par redox que determina o equilíbrio é o mesmo encontrado para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ e Ni/LaNiO₃ + Pt-Ru.

8.2.2. Voltametria Cíclica

Aspectos gerais

Os eléctrodos PC/LaNiO₃ foram estudados por voltametria cíclica, de modo análogo aos eléctrodos em substrato de espuma de níquel. Um voltamograma típico e representativo para estes eléctrodos encontra-se na figura 55.

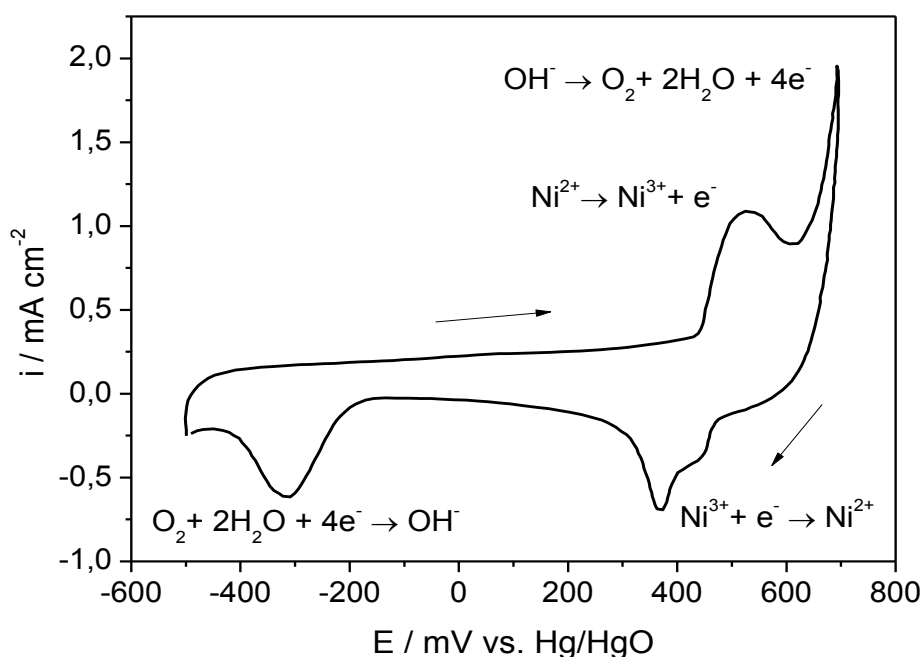


Figura 55: voltamograma cíclico típico obtido para eléctrodos PC/LaNiO₃, em KOH 1M com $E_i = -500$ mV e $E_f = +700$ mV vs. Hg/HgO; $v = 10$ mV s⁻¹.

O voltamograma cíclico traçado para estes eléctrodos é semelhante aos registados para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ estudados anteriormente, apresentando densidades de corrente bem inferiores. O aumento de corrente observado a ~700 mV corresponde à libertação de O₂ e o pico que aparece a ~ -300 mV à sua redução. O pico de redução de O₂ é muito mais intenso para estes eléctrodos.

Determinação da Área Electroquimicamente Activa

Foram feitos estudos de voltametria cíclica na região capacitiva tendo sido obtidas curvas i vs. E que se aproximam das esperadas para um condensador de placas paralelas. Na figura 56 está apresentada a representação de i_{cdl} vs. ν para estes eléctrodos.

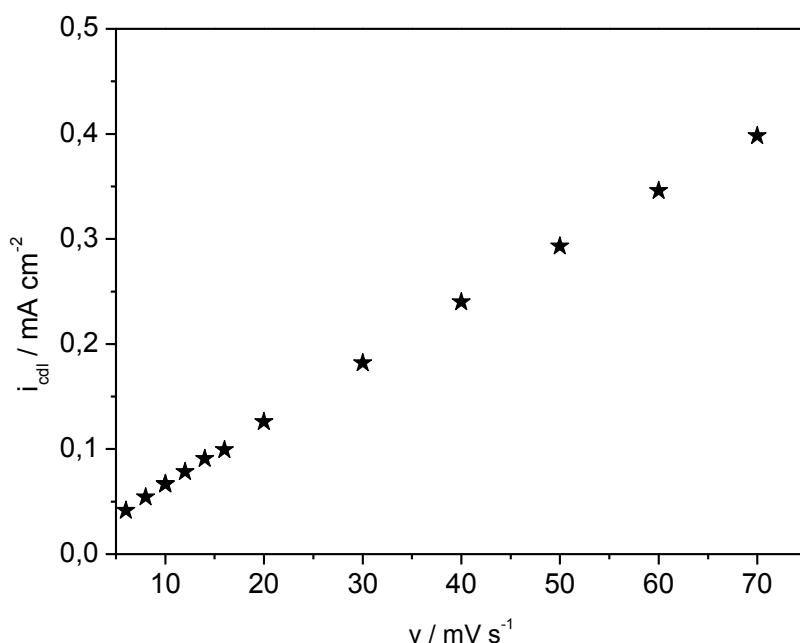


Figura 56: representação de densidades de correntes capacitivas em função da velocidade de varrimento representativo para os eléctrodos PC/LaNiO₃ em KOH 1M.

Como se pode observar, no intervalo de velocidades de varrimento estudado, verifica-se uma relação linear entre i_{cdl} e ν . Este comportamento é diferente do observado para os eléctrodos estudados anteriormente.

Na tabela 25 apresentam-se os valores de C_{dl} e R_f calculados para os eléctrodos PC/LaNiO₃.

Tabela 25: valores de capacidade de dupla camada e R_f para os eléctrodos PC/LaNiO₃.

$C_{\text{dl}} / \text{F cm}^{-2}$	R_f
$0,0076 \pm 0,0029$	127 ± 27

Com base nos valores obtidos pode afirmar-se que os eléctrodos PC/LaNiO₃ apresentam valores de capacidade de dupla camada muito inferiores às dos eléctrodos preparados sobre a espuma de níquel.

A área superficial electroquimicamente activa, reflectida no valor de R_f , também é baixa quando comparadas com os obtidos para os eléctrodos preparados em espuma de níquel.

8.2.3. Reacção de Libertação de O₂

Através do registo de curvas de polarização em estado estacionário obtidas em KOH 1 M foi possível determinar os parâmetros cinéticos para a RLO. Uma curva de polarização sem correcção para a queda óhmica e a respectiva representação de Tafel, representativa para estes eléctrodos, encontra-se apresentada na figura 57.

Observa-se um desvio ao comportamento de Tafel para densidades de correntes mais elevadas, provavelmente devido à influência da queda óhmica.

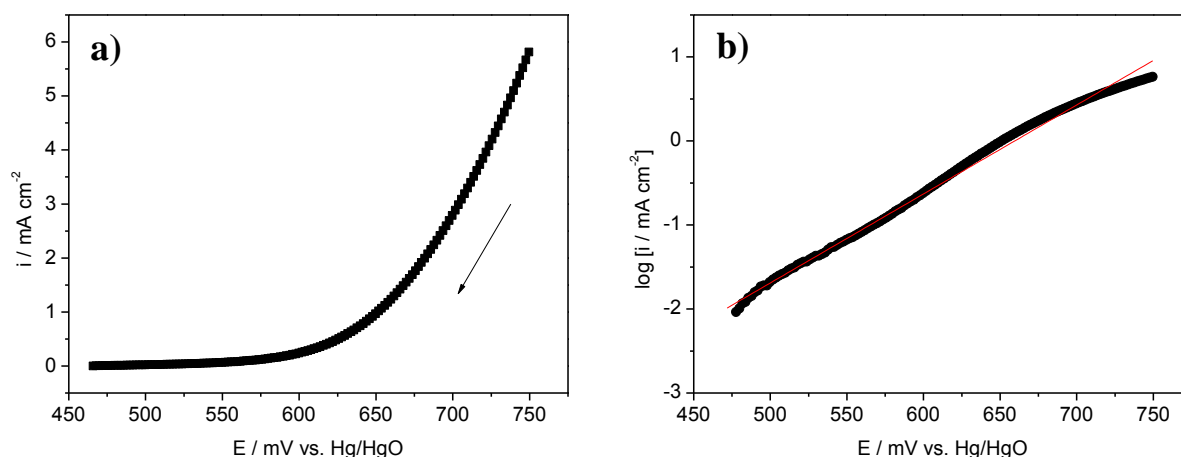


Figura 57: curva de polarização sem correcção para queda óhmica (a) e representação de Tafel (b) representativa para os eléctrodos PC/LaNiO₃ em KOH 1M.

Os parâmetros cinéticos corrigidos foram obtidos através do tratamento proposto por Trasatti, descrito anteriormente. As representações resultantes estão apresentadas na figura 58:

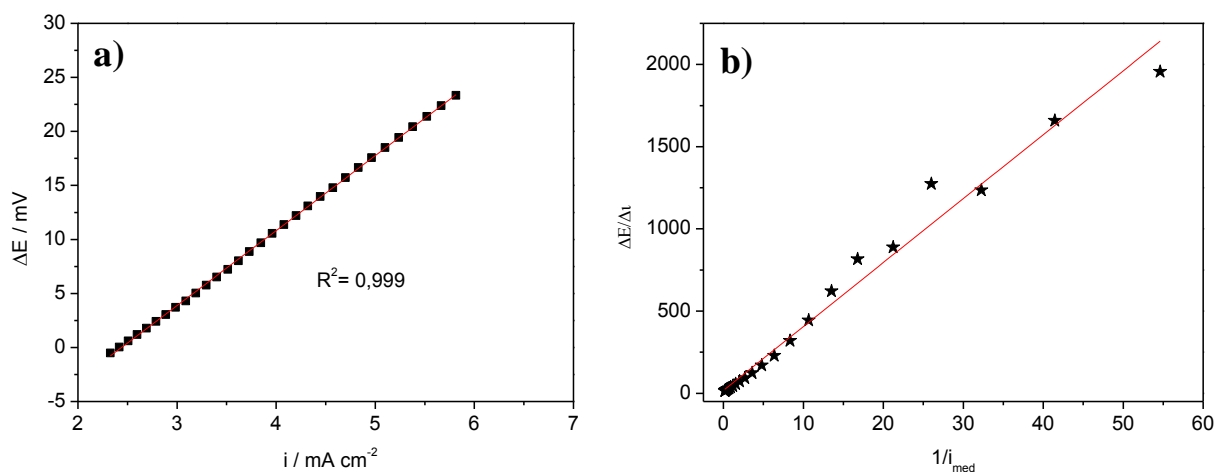


Figura 58: representação resultante da primeira (a) e segunda (b) etapa do tratamento de Trasatti para os eléctrodos PC/LaNiO₃.

Obteve-se uma recta com bom factor de correlação, o que evidencia que o desvio observado na representação de Tafel é resultante da presença da queda óhmica na célula.

O declive de Tafel corrigido para os eléctrodos e o valor de resistência total a ser utilizado na correcção da representação de Tafel foram obtidos a partir da segunda etapa do tratamento de Trasatti, Fig.57 (b). A representação de Tafel corrigida apresenta-se na figura 59.

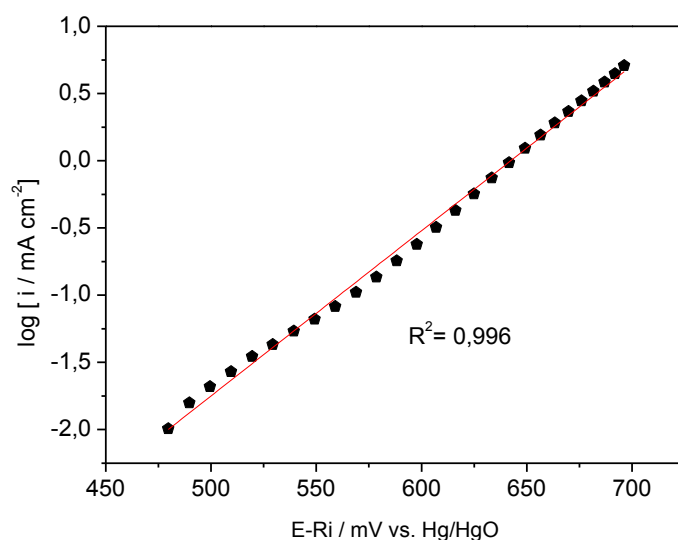


Figura 59: representação de Tafel corrigida para a queda óhmica representativa para os eléctrodos PC/LaNiO₃.

Os valores dos parâmetros cinéticos para os eléctrodos preparados sobre papel de carbono encontram-se listados na tabela 26. Os resultados demonstram que os eléctrodos possuem actividade moderada para a RLO, apresentando declives de Tafel elevados (82 ± 1 mV) quando comparados com os obtidos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃ (46 ± 1 mV), bem como densidades de corrente de troca aparente e real menores.

Tabela 26: parâmetros cinéticos obtidos para a RLO em KOH 1 M para os eléctrodos PC/LaNiO₃.

b / mV	i_0 / mA cm ⁻²	i_{0R} / mA cm ⁻²
81 ± 1	$7,2 \times 10^{-5} \pm 2,1 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-7} \pm 2,1 \times 10^{-6}$

8.2.3.1. Estudo da Estabilidade dos Eléctrodos em Condições de Operação Anódica – RLO

Foram realizados estudos de envelhecimento dos eléctrodos PC/LaNiO₃ em condições de intensa libertação de O₂ tendo sido aplicada uma densidade de corrente de 9 mA cm⁻² durante 50 h. O perfil de variação do potencial em função do tempo está representado na figura 60.

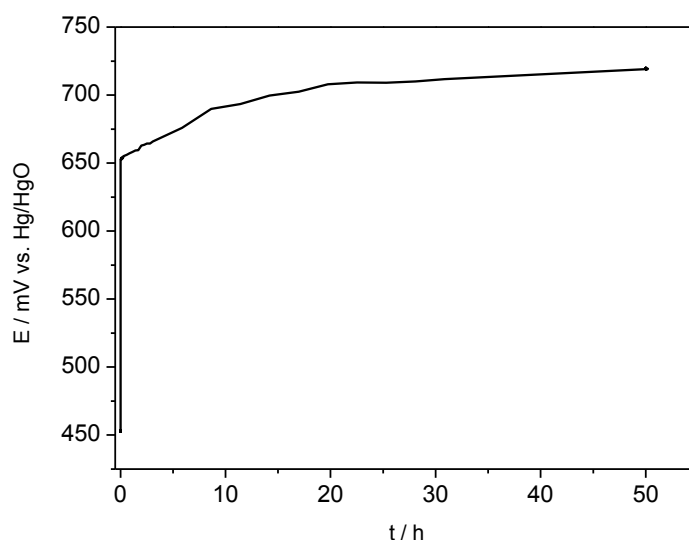


Figura 60: representação da variação de potencial em função do tempo para um eléctrodo PC/LaNiO₃ em KOH 1 M, com 3 mg cm⁻² de óxido.

A variação de potencial para estes eléctrodos com o tempo difere dos registados anteriormente. Observa-se inicialmente um aumento lento até ser atingido um valor constante ao fim de 20 h.

Os valores de potencial em circuito aberto medidos em função do tempo antes e depois dos estudos de estabilidade encontram-se na figura 61.

O valor de E_{oc} medido após o estudo de estabilidade apresenta um deslocamento do potencial para valores mais positivos, indicando que as espécies electroactivas presentes na interface do eléctrodo passam a estados de oxidação mais elevados.

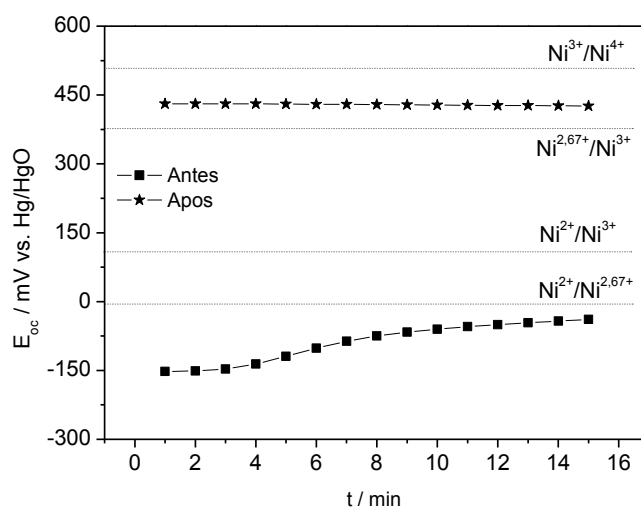


Figura 61: valores de E_{oc} medidos antes e depois do estudo de estabilidade para os eléctrodos PC/LaNiO₃ em KOH 1 M.

Representações de Tafel para a RLO para os eléctrodos PC/LaNiO₃ obtidas antes e depois da polarização anódica e corrigidas para a queda óhmica estão apresentadas na figura 62:

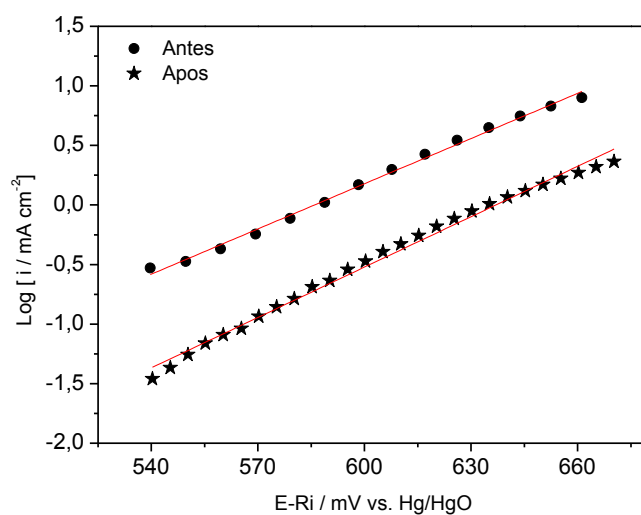


Figura 62: representações de Tafel corrigidas para a queda óhmica obtidas para os eléctrodos PC/LaNiO₃ em KOH 1 M antes e depois do estudo de estabilidade.

Como se pode observar, após a polarização anódica as densidades de corrente debitadas nos eléctrodos são menores. Na tabela 27 apresenta-se os valores dos parâmetros cinéticos calculados nas duas situações.

Tabela 27: valores de parâmetros cinéticos obtidos para a RLO em KOH 1 M para os eléctrodos PC/LaNiO₃ antes e depois dos estudos.

	b / mV	$i_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{\text{true}} / \text{mA cm}^{-2}$
<i>Antes dos estudos</i>	80	$26,0 \times 10^{-5}$	$101,0 \times 10^{-8}$
<i>Após dos estudos</i>	72	$2,1 \times 10^{-5}$	$8,45 \times 10^{-8}$

Após a polarização anódica ocorre uma diminuição do declive de Tafel, não sendo possível a comparação directa das densidades de corrente e troca. No entanto, é visível uma perda de actividade dos eléctrodos provavelmente devido a alteração no substrato de papel de carbono, uma vez que alguns autores relatam que o carbono em potenciais anódicos poderá sofrer corrosão lenta [17].

8.2.4. Reacção de Redução de O₂

A reacção de redução de O₂ foi estudada por voltametria linear em KOH 1 M e o voltamograma obtido se encontra apresentado na figura 65.

O voltamograma linear apresentado na figura 65 mostra que quando se satura a célula com ar a densidade de corrente aumenta e forma-se um pico, atribuído à RRO. Apesar do aparecimento do pico, as densidades de corrente são baixas, o que poderá ser explicado pela saturação do electrólito ter sido feita com ar e na ausência de agitação.

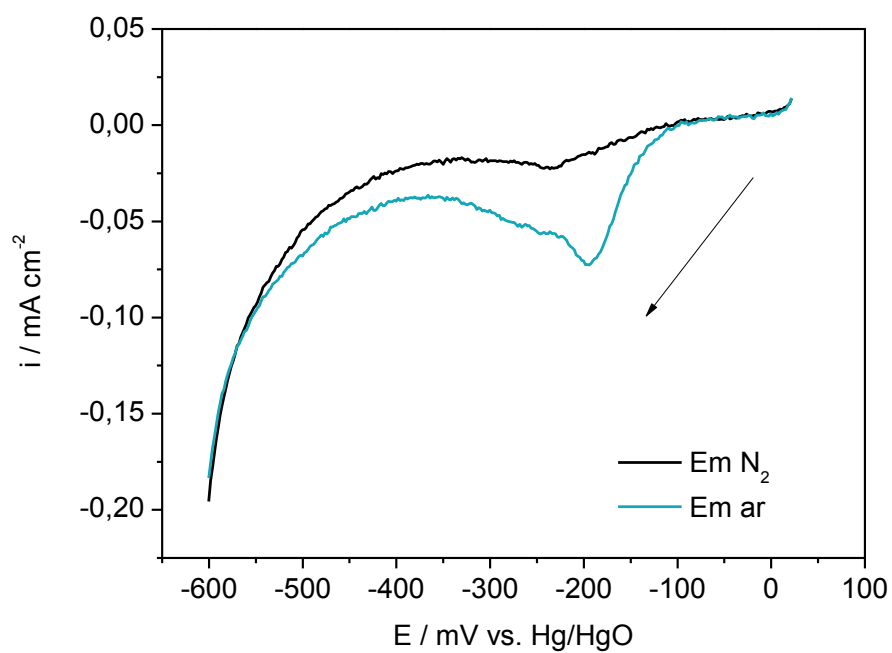


Figura 63: voltamograma linear representativo para os eléctrodos PC/LaNiO₃ em KOH 1M.

CAPÍTULO 9

**Estudo Electroquímico do Efeito da Carga do Óxido nos
Eléctrodos PC/LaNiO₃**

9. Estudo Electroquímico do Efeito da Carga de Óxido nos Eléctrodos PC/LaNiO₃

9.1. Estudo do Potencial em Circuito Aberto

Os valores de E_{oc} obtidos após estabilização dos eléctrodos foram representados em função da carga de óxido. A representação resultante encontra-se na figura 64.

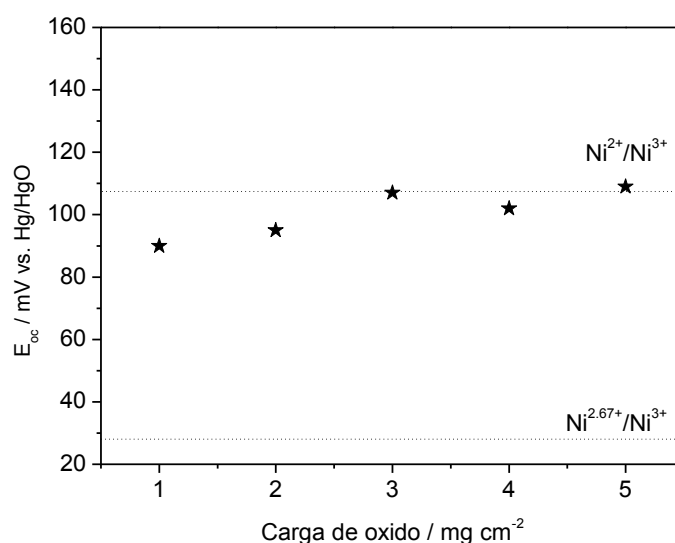


Figura 64: valores de E_{oc} medidos em função da carga de óxido os eléctrodos PC/LaNiO₃.

Verifica-se que o valor de E_{oc} sofre pouca alteração com a carga de óxido, deslocando-se para valores de potencial ligeiramente mais positivos com o aumento da carga de óxido. O par redox dominante não é alterado, sendo o Ni^{2+}/Ni^{3+} .

9.2. Voltametria Cíclica

Aspectos gerais

Os voltamogramas obtidos em KOH 1 M para os eléctrodos PC/LaNiO₃ preparados com diferentes cargas de óxido estão representados na figura 65.

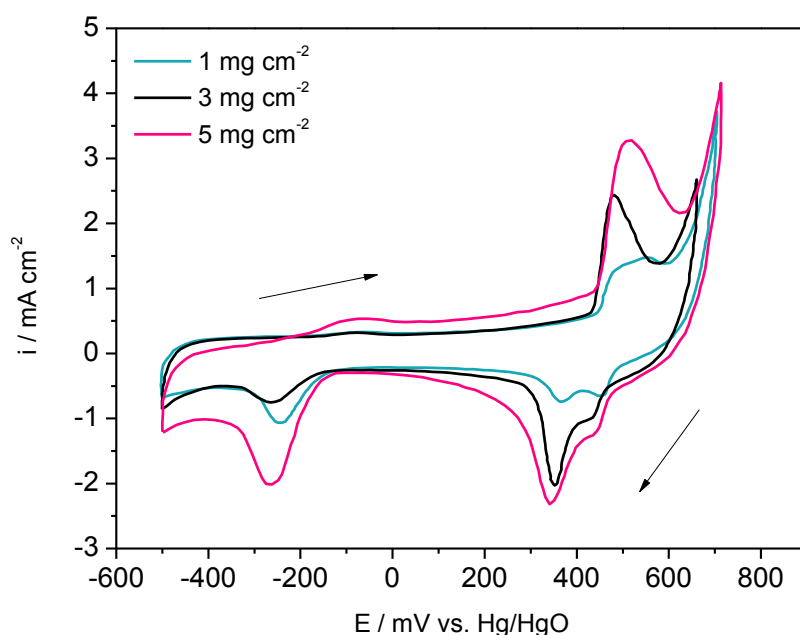


Figura 65: voltamogramas cíclicos traçados para eléctrodos PC/LaNiO₃ em KOH 1 M com diferentes cargas de óxido.

Os voltamogramas cíclicos são similares em termos de forma e de potenciais onde os picos e as reacções electroquímicas de O₂ ocorrem. Porém as densidades de corrente são tanto maiores quanto maior for a carga de óxido dos eléctrodos. Tanto a RLO quanto a RRO apresentam maiores densidades de corrente para os eléctrodos com 5 mg cm⁻², sugerindo que esta carga de óxido promove um melhor desempenho dos eléctrodos para estas reacções.

Determinação da Área Electroquimicamente Activa

Foi feito o estudo voltamétrico na região capacitiva para os eléctrodos PC/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido e as representações de i_{cdl} vs. ν encontram-se apresentadas na figura 66.

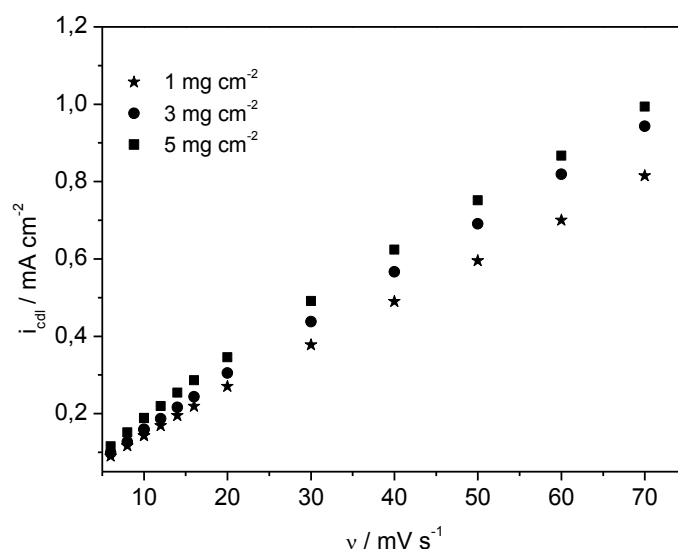


Figura 66: representação de i_{cdl} vs. v para eléctrodos PC/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido.

Para estes eléctrodos observa-se apenas uma região linear. Os valores de capacidades de dupla camada obtidos dos declives das rectas encontram-se na tabela 28, juntamente com os factores de morfologia e rugosidade.

Tabela 28: valores de capacidades de dupla camada, R_f e ϕ para os eléctrodos PC/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido.

$m_{ox} / \text{mg cm}^{-2}$	$C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$	ϕ	R_f
1	0,0061	0,098	102
2	0,0123	0,138	205
3	0,0134	0,082	223
4	0,0163	0,098	272
5	0,0175	0,240	292

O valor de capacidade de dupla camada total, C_{dl} , apresentou um ligeiro aumento com o aumento da carga de óxido sobre os eléctrodos, sugerindo que o aumento da carga provoca aumento de C_{dl} dos eléctrodos.

A área superficial electroquimicamente activa sofrerá também alterações obtidos em função da carga de óxido sobre os eléctrodos. Pode observar-se que os valores de R_f apresentados na tabela 29 aumentam com a carga de óxido, pelo que aumenta também a área superficial electroquimicamente activa.

Uma representação da variação dos valores de R_f com a carga de óxido encontra-se na figura 67:

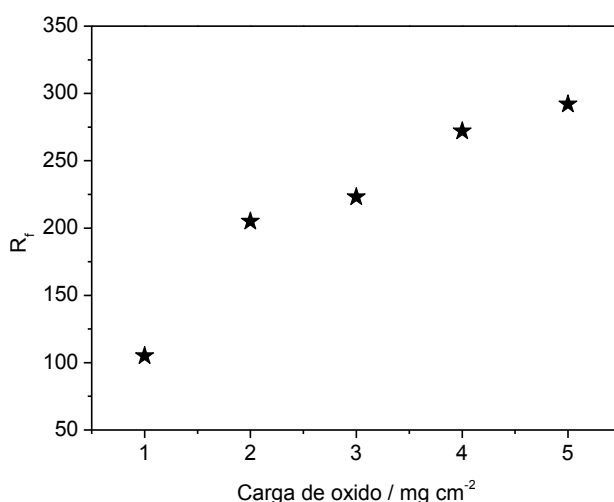


Figura 67: representações de R_f em função da carga de óxido para os eléctrodos PC/LaNiO₃.

Como se pode observar a variação de R_f com m_{ox} aproxima-se da linearidade de modo análogo ao observado nos eléctrodos Ni/LaNiO₃.

9.3. Estudo da Reacção de Libertação de Oxigénio

Foram obtidas curvas de polarização em estado estacionário em KOH 1 M para os eléctrodos PC/LaNiO₃ com diferentes cargas de eléctrodos. Como todas representações de Tafel apresentavam desvios da linearidade, foram corrigidas para a queda óhmica utilizando os tratamentos propostos por Trasatti. Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir das representações de Tafel corrigidas e encontram-se na tabela 29.

Na figura 68 estão apresentadas representações de Tafel corrigidas para a queda óhmica para os eléctrodos com 1, 3 e 5 mg cm⁻² de óxido.

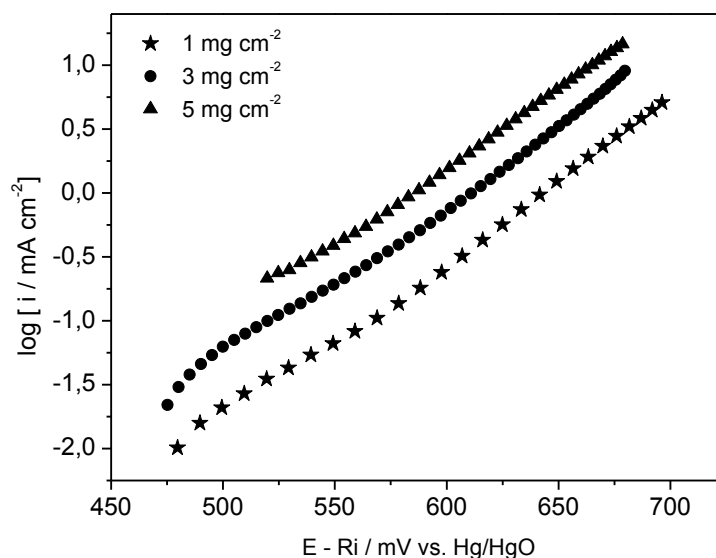


Figura 68: curvas de polarização corrigidas para a queda óhmica para eléctrodos PC/LaNiO₃ em KOH 1 M.

As rectas de Tafel possuem um declive da mesma ordem, porém observa-se um aumento das densidades de corrente com a carga de óxido nos eléctrodos.

Os valores de i_0 aumentam significativamente com a carga de óxido. Quanto aos valores de i_{0R} , o aumento é muito menor, indicando que os efeitos geométricos são determinantes no aumento da actividade catalítica. A melhoria nos valores de densidade de corrente aparente permitem concluir que o aumento da carga de óxido dentro das gamas estudadas melhora a actividade catalítica dos eléctrodos preparados sobre papel de carbono.

Tabela 29: valores dos parâmetros cinéticos para a RLO em KOH 1 M calculados para os eléctrodos PC/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido.

$m_{ox} / \text{mg cm}^{-2}$	b / mV	$i_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{true} / \text{mA cm}^{-2}$
1	81 ± 1	$6,8 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-7}$

2	82 ± 1	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-7}$
3	82 ± 1	$20,2 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-7}$
4	82 ± 1	$19,5 \times 10^{-5}$	$8,8 \times 10^{-7}$
5	81 ± 1	$35,1 \times 10^{-5}$	$10,9 \times 10^{-7}$

9.4. Estudo da Reacção de Redução de Oxigénio

Para estes eléctrodos o estudo da RRO foi feito por voltametria linear, em meio saturado com O₂ e sob agitação e tendo início no valor de E_{oc} dos eléctrodos. Os voltamogramas lineares obtidos estão apresentados na figura 69.

Para todos eléctrodos estudados observa-se a presença de um pico bem definido centrada a ≈ -200 mV característico para a RRO. As densidades de corrente de pico variam com a carga de óxido.

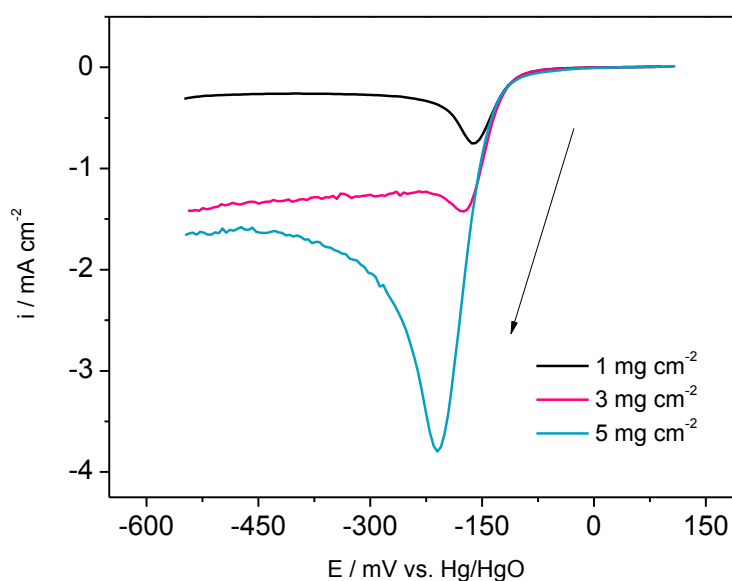


Figura 69: voltamogramas lineares em meio saturado com O₂ e sob agitação para os eléctrodos PC/LaNiO₃ com diferentes cargas de óxido.

CAPÍTULO 10

Ambiente, Segurança e Economia

10. Ambiente, Segurança e Economia

10.1. Ambiente e Segurança

A procura de novos electrocatalisadores, bem como a sua optimização visando quer o aumento da actividade catalítica quer o aumento da estabilidade tem de ser feito de maneira responsável. Deve existir a preocupação na escolha e descarte tanto dos materiais de eléctrodo quanto dos reagentes necessários à execução do trabalho experimental. Os materiais e procedimentos escolhidos terão de ser não só seguros como também amigos do ambiente e de baixo custo.

Qualquer área da tecnologia que faz uso intensivo de novos materiais e substâncias químicas traz consigo riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Ainda que os resultados obtidos sejam animadores, não se deve subestimar os potenciais danos para o meio ambiente e a sua toxicidade. De modo geral, sabe-se muito pouco ou nada sobre a toxicidade e biodegradabilidade de novos materiais [90].

Desta maneira, assuntos relacionados com a segurança, ambiente e economia tornam-se uma parte muito importante no desenvolvimento do trabalho experimental. Apesar dos grandes avanços tecnológicos que permitem melhor a qualidade de vida e a preservação do meio ambiente, ainda existem muitos riscos ambientais. Muitas vezes as mesmas características que tornam os materiais interessantes para aplicações tecnológicas podem torná-los bastante prejudiciais para o meio ambiente.

No caso de sólidos que possuem tamanhos de grão da ordem das nanopartículas, devido às suas pequenas dimensões, a difusão e transporte na atmosfera é bastante facilitado, dificultando a sua remoção por filtração. Podem ainda penetrar facilmente nas células vivas, acumulando-se. Por sua vez, materiais que apresentem boa resistência mecânica e elevada actividade catalítica podem dar origem à concentração de compostos tóxicos em determinados habitats, acumulando-se na cadeia alimentar e serem catalisadores de reacções químicas indesejáveis no meio ambiente [90]. Por isso, torna-se necessário cuidado no descarte e manuseio destes materiais, buscando

conscientemente soluções e alternativas que minimizem os possíveis danos ao meio ambiente e/ou à saúde.

Os aspectos de ambiente e segurança envolvidos na realização deste trabalho relacionam-se com as boas práticas de trabalho experimental e o cuidado no manuseamento dos reagentes e aparelhos utilizados. O uso de equipamentos de protecção individual, bem como o conhecimento da localização dos meios de segurança no laboratório é indispensável. Assim, tendo em conta os riscos e as medidas de segurança necessárias a cada reagente utilizado – listados no capítulo 2 – as medidas de segurança adequadas foram tomadas. Estes procedimentos envolveram a utilização de equipamento individual de segurança, utilização da *hotte* e de mufla com sistema de exaustão de gases sempre que necessário, para além do cuidado com o manuseio e armazenamento de gases.

Para uma rápida e eficaz actuação em caso de incêndio ou outros acidentes possíveis, foram localizados os equipamentos de segurança existentes no laboratório, tais como: extintor de incêndio, alarme de incêndio e chuveiro. Uma minimização de riscos foi efectuada mantendo a área de trabalho devidamente organizada e efectuando uma inspecção nos equipamentos antes da sua utilização.

A metodologia de síntese usada, apresenta o inconveniente da libertação de gases durante a combustão que podem ser tóxicos, e por isso, todo o procedimento foi realizado dentro de uma *hotte* com exaustão adequada. A utilização da *hotte* estendeu-se a todos reagentes utilizados que possivelmente libertam fumos, tais como a mistura cromossulfúrica utilizada para limpeza de material de vidro ou ácido nítrico.

Para a correta lavagem do material que continha os óxidos, de maneira a evitar contaminações, foi utilizada uma solução de ácido nítrico diluído e, de seguida, água destilada. A quantidade de óxido que sobrou após se terem efectuado os estudos necessários, foram guardados em recipientes de plástico fechados e devidamente rotulados e datados, sendo de seguida guardados em local seco, para reaproveitamento no futuro.

Na preparação dos eléctrodos foi utilizado Triton X-100 como dispersante para o óxido LaNiO_3 . Este é um reagente que apresenta elevada toxicidade oral e a possibilidade de causar lesões oculares graves. Porém, devido às boas características dos filmes preparados com este dispersante e às poucas quantidades utilizadas, este reagente foi utilizado apesar da toxicidade. Todas as medidas de segurança necessárias relativamente à utilização deste reagente foram tomadas.

10.2. Aspectos Económicos

Outro aspecto que deve ser levado em consideração na realização de um trabalho é o aspecto económico, uma vez que o custo de produção de um produto ou material é um factor limitante na sua aplicação tecnológica. Os materiais baseados em metais nobres são bons exemplos das limitações tecnológicas causadas pelo custo, uma vez que apesar da sua actividade catalítica elevada [91] não podem ser utilizados largamente devido ao custo elevado.

A dispersão de nano partículas no óxido é uma grande aposta para o aumento da sua actividade catalítica evitando, desta forma, a utilização de elevadas quantidades de metais nobres puros, esperando-se uma diminuição dos custos associados à sua produção e, portanto, um aumento do seu potencial de comercialização.

Para a realização deste projecto tecnológico foi necessário equipamento, reagentes químicos e material de laboratório. Sendo que o equipamento utilizado na caracterização dos materiais se encontra disponível no respectivo grupo de investigação, não foi tido em conta no presente orçamento. Relativamente aos produtos químicos, foi apenas considerado o custo dos reagentes utilizados na preparação dos óxidos e respectivos eléctrodos.

Considerou-se material corrente de laboratório e material específico, por exemplo: célula de vidro (para os ensaios electroquímicos), eléctrodo de referência, cápsula de porcelana vidrada, almofariz de agatha, cadinho e barquinha de Alsint 99,7 (para a preparação dos óxidos e respectivos eléctrodos).

Nas tabelas 30 e 31 apresenta-se uma estimativa dos custos relativos aos produtos químicos e material de laboratório utilizados no desenvolvimento deste trabalho experimental.

Tabela 30: custo associado ao material utilizado na realização deste trabalho.

<i>Descrição</i>	<i>Custo / €</i>
Célula de vidro	120,00
Cápsula de porcelana	10,32
Cadinho de Alsint 99,7	15,00
Barquinha de Alsint 99,7	18,00
Almofariz de Agatha	63,84
Eléctrodo de Referência Hg/HgO	155,00
TOTAL	~ 383,00

Para a estimativa do custo total ao desenvolvimento deste projecto, não foram contabilizadas as quantidades de água Millipore Milli Q gastas na preparação das soluções de KOH 1M, nem a electricidade consumida na utilização da aparelhagem.

Tabela 31: custo associado aos reagentes utilizados na realização deste trabalho.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>	<i>Preço/Quantidade (unitário/a)</i>	<i>Quantidade gasta/ g, ml ou placa</i>	<i>Custo</i>
La ₂ O ₃	Sigma- Aldrich	191,00 € / 500 g	6,3	2,41
Ni	Sigma- Aldrich	101,00 € / 25 g	2,4	9,70
HNO ₃	Sigma- Aldrich	74,60 € / 2,5 L	300	8,96

Ácido Cítrico	Sigma-Aldrich	47,60 € / Kg	18	0,86
KOH	Sigma-Aldrich	40,80 € / Kg	200	8,16
Triton X-100	Sigma-Aldrich	67,20 € / L	50	3,36
KNO ₃	Sigma-Aldrich	109,50 € / Kg	03	1,10
Espuma de Ni	Goodfellow	250,01 € / 150 × 150 mm	0,5	125,00
Nanopartículas de Pt-Ru	E-Tek Division	77,00 € / g	0,006	5,00
Carbóno Vulcan XC-72	E-Tek Division	14,00 € / 250g	0,005	< 1,00
Papel de Carbóno	Toray TM	99,00 € / 19 x 19 cm	01	99,00
			TOTAL	~ 265,00

Grande parte dos reagentes utilizados já existia no laboratório, tendo sido contabilizadas apenas as quantidades utilizadas. No que toca ao material específico adquirido, após a limpeza adequada poderá ser utilizado no futuro. Desta forma, as verbas investidas neste ponto não são dadas como perdidas, uma vez que o material é reutilizável.

Desta maneira, o custo estimado relativo ao material necessário ao desenvolvimento deste trabalho foi de aproximadamente 650,00 €.

CAPÍTULO 11

Conclusões

11. Conclusões

A metodologia de síntese escolhida para a preparação do catalisador LaNiO_3 permitiu a preparação da fase cristalina desejada, com elevada pureza. O pó sintetizado apresentava-se homogéneo e finamente dividido, o que é característico da metodologia sol-gel. As imagens de SEM revelaram que o pó se apresentava em aglomerados de tamanhos e formato variado, nomeadamente placas. O tamanho médio de partícula estimado por DRX foi 36 nm.

Os resultados de BET demonstraram que a adição de carbono Vulcan XC-72 ao pó, mesmo em pequenas quantidades, promoveu um aumento da área superficial do, ao passo que a adição de nanopartículas de Pt-Ru dispersas em carbono provocou uma diminuição. O carbono utilizado como dispersante das nanopartículas de Pt-Ru possui elevada área superficial ($235 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [92]), pelo que é natural que provoque aumento da área superficial do catalisador. Por outro lado a presença das nanopartículas poderá ter provocado a sinterização/aglomeração do catalisador, fazendo com que a área superficial diminuísse.

Para os eléctrodos baseados no óxido LaNiO_3 na forma de revestimentos em substrato de papel de carbono, as imagens de microscopia óptica e electrónica mostraram filmes homogéneos e compactos, porém como o filme se adapta à morfologia do substrato, no caso da espuma de níquel observaram-se partes do substrato exposto. No caso do substrato de papel de carbono, que apresenta uma morfologia mais regular, o filme cobria o substrato de maneira homogénea. Os filmes apresentavam boa aderência ao substrato, havendo pouco ou nenhuma perda de catalisador mesmo nos estudos de RLO.

As medidas de E_{oc} permitiram concluir que para todos os eléctrodos estudados, o par redox dominante responsável pelas trocas electrónicas na interface é $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$.

Para os eléctrodos Ni/LaNiO_3 os parâmetros voltamétricos obtidos experimentalmente estão acordo com os existentes na literatura, porém as densidades de corrente apresentadas neste trabalho são consideravelmente mais elevadas. Os valores

de R_f da ordem de 2936 ± 260 , demonstra que os eléctrodos apresentam uma elevada área superficial electroquimicamente activa muito superior ao referido na literatura. Foi possível verificar que o aumento de m_{ox} favorece a preparação de eléctrodos com maior área superficial e porosidade.

A actividade catalítica dos eléctrodos Ni/LaNiO₃ para a reacção de libertação de oxigénio em KOH 1 M foi avaliada através dos parâmetros cinéticos obtidos de representações de Tafel. Foi determinado que a reacção obedece uma cinética de primeira ordem, tendo sido obtidos declives de Tafel da ordem de 46 ± 1 mV, indicando que a etapa que controla a transferência electrónica é o passo descrito na equação (38).

Estudos do efeito da massa de óxido na actividade catalítica dos eléctrodos para a RLO demonstraram que o aumento de m_{ox} aumenta as densidades de corrente de troca aparente e real, o que leva a concluir que o aumento da actividade catalítica se deve a efeitos geométricos e electrónicos.

A adição das nanopartículas de Pt-RU no eléctrodo Ni/LaNiO₃ promove o aumento das densidades de corrente, capacidades da dupla camada e da área electroquimicamente activa dos eléctrodos, evidenciado através dos aumentos observados nos valores de R_f . Não houve alteração no declive de Tafel observando-se um aumento nas densidades de corrente de troca para a RLO. Assim concluir-se que a adição das nanopartículas promoveu o aumento da actividade catalítica para a RLO.

Os eléctrodos PC/LaNiO₃ apresentaram voltamogramas cíclicos semelhantes aos obtidos para os eléctrodos Ni/LaNiO₃, porém as densidades de corrente são muito inferiores. Os factores de rugosidade e morfologia são inferiores aos determinados e consequentemente a actividade catalítica para a RLO.

O aumento da carga de óxido nos eléctrodos PC/LaNiO₃ provocou aumentos nas densidades de corrente e factores de rugosidade e morfologia, promovendo uma melhoria na actividade catalítica dos eléctrodos para a RLO.

Quanto ao estudo da reacção de redução de oxigénio, foram realizados preliminares por voltametria linear tendo sido possível estabelecer a janela de potencial onde a reacção ocorre. É necessário um estudo mais aprofundado que permita a obtenção e análise dos parâmetros cinéticos relativos à reacção de redução de O_2 , bem como o estudo do mecanismo pelo qual a reacção ocorre. Estes estudos terão de ser realizados com eléctrodo de disco rotativo ou de disco e anel rotativo devido a limitações impostas por transferência de massa.

Como conclusão final pode dizer-se que foi possível obter eléctrodos baseados no óxido $LaNiO_3$ estáveis e com áreas electroquimicamente activas superiores às publicadas na literatura, e actividade catalítica relevante para as reacções de O_2 , o que os torna utilizáveis como ânodos e potencial como candidatos para eléctrodos bifuncionais de O_2 para aplicação nas células de combustível regenerativas como indicam os estudos preliminares realizados para a reacção de redução de O_2 .

CAPÍTULO 12

Referências Bibliográficas

12. Referências Bibliográficas

- [1] Trasatti S. Electrochemistry and environment: The role of electrocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995;20:835.
- [2] Agency IE. Key World Energy Statistics. vol. 2012, 2012.
- [3] Dincer I, Rosen MA. Energy, environment and sustainable development. *Applied Energy* 1999;64:427.
- [4] Vichi FM, Mansor MTC. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova* 2009;32:10.
- [5] Dell RM, Rand DAJ. Energy storage — a key technology for global energy sustainability. *Journal of Power Sources* 2001;100:2.
- [6] Fonseca I. Células de Combustível: Uma introdução; Texto de Apoio ao Curso de Formação Profissional em Electrólise Industrial. Lisboa: Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa, 1991.
- [7] Andújar JM, Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009;13:2309.
- [8] W S. The role of fuel cells in energy storage. *Journal of Power Sources* 2000;86:74.
- [9] Stambouli AB, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2002;6:433.
- [10] Chaurasia PBL, Ando Y, Tanaka T. Regenerative fuel cell with chemical reactions. *Energy Conversion and Management* 2003;44:611.
- [11] Stone C, Morrison AE. From curiosity to “power to change the world®”. *Solid State Ionics* 2002;152–153:1.
- [12] Silva V. Evolução histórica: células de combustível. vol. 2012. Porto: Departamento de Engenharia Química - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2002.
- [13] Faraday M, Schönbein CF. The letters of Faraday and Schöbein. *Universidad de California* 1899.
- [14] Wendt H, Gotz M, Linardi M. Tecnologias de células a combustível. *Química Nova* 2000;23:538.
- [15] Barbir F, Molter T, Dalton L. Efficiency and weight trade-off analysis of regenerative fuel cells as energy storage for aerospace applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005;30:351.
- [16] Mitlitsky F, Myers B, Weisberg AH. Regenerative Fuel Cell Systems. *Energy & Fuels* 1998;12:56.
- [17] Pettersson J, Ramsey B, Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006;157:28.
- [18] Altmann S, Kaz T, Friedrich KA. Bifunctional electrodes for unitised regenerative fuel cells. *Electrochimica Acta* 2011;56:4287.

- [19] Trasatti S. Advances in Materials for Electrocatalysis. Portugaliae Electrochimica Acta, vol. 19. Portugal, 2001.
- [20] Brett AMO, Brett CMA. Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações. Portugal: Almedina, 1993.
- [21] Singh RN, Bahadur L, Pandey JP, Singh SP, Chartier P, Poillierat G. Preparation and Characterization of Thin Films of LaNiO₃; For Anode Application in Alkaline Water Electrolysis. Journal of Applied Electrochemistry 1994;24:149.
- [22] Mazloomi SK, Sulaiman N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012;16:4257.
- [23] Lin FN, Moore WI, Walker SW. Economics of liquid hydrogen from water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 1985;10:811.
- [24] Wei ZD, Ji MB, Chen SG, Liu Y, Sun CX, Yin GZ, Shen PK, Chan SH. Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant. Electrochimica Acta 2007;52:3323.
- [25] Nikolova V, Iliev P, Petrov K, Vitanov T, Zhecheva E, Stoyanova R, Valov I, Stoychev D. Electrocatalysts for bifunctional oxygen/air electrodes. Journal of Power Sources 2008;185:727.
- [26] Ludwig J. Bifunctional oxygen/air electrodes. Journal of Power Sources 2006;155:23.
- [27] Bursell M, Pirjamali M, Kiros Y. La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃, La_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃ and LaNiO₃ as bifunctional oxygen electrodes. Electrochimica Acta 2002;47:1651.
- [28] Lipkowski J, Ross PN. Electrochemistry of Novel Materials Frontiers of Electrochemistry: VCH Publishers, Inc., 1994.
- [29] Schiffrin DJ. The electrochemistry of Oxygen. In: Chemistry RSo, editor. Specialist Periodical Reports Electrochemistry, vol. 8. London: Royal Society of Chemistry, 1983. p.126.
- [30] Liebhafsky Herman A. Regenerative Electrochemical Systems: An Introduction. Regenerative EMF Cells, vol. 64. American Chemical Society, 1967. p.1.
- [31] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science 2010;36:307.
- [32] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. Electrochimica Acta 1991;36:225.
- [33] Suntivich J, Gasteiger HA, Yabuuchi N, Shao-Horn Y. Electrocatalytic Measurement Methodology of Oxide Catalysts Using a Thin-Film Rotating Disk Electrode. Journal of The Electrochemical Society 2010;157:B1263.
- [34] Bockris JOM, Otagawa T. The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites. Journal of Electrochemical Society, vol. 131, 1984.

- [35] Tiwari S, Koenig J, Poillerat G, Chartier P, Singh R. Electrocatalysis of oxygen evolution/reduction on LaNiO_3 prepared by a novel malic acid-aided method. *Journal of Applied Electrochemistry* 1998;28:114.
- [36] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta* 2000;45:2377.
- [37] Fernandes KC, Silva LMD, Boodts JFC, De Faria LA. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of the $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Ru} + \text{Ce})\text{O}_2$ -system for the oxygen evolution reaction in alkaline medium. *Electrochimica Acta* 2006;51:2809.
- [38] Sunarso J, Torriero AAJ, Zhou W, Howlett PC, Forsyth M. Oxygen Reduction Reaction Activity of La-Based Perovskite Oxides in Alkaline Medium: A Thin-Film Rotating Ring-Disk Electrode Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012;116:5827.
- [39] Group CL-SSCR. Perovskite Structures and Derivates. vol. 2012: Dept. Chemistry - Princeton University.
- [40] Fernandes JDG, Melo DMA, Zinner LB, Salustiano CM, Silva ZR, Martinelli AE, Cerqueira M, Alves Júnior C, Longo E, Bernardi MIB. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method. *Materials Letters* 2002;53:122.
- [41] Labhsetwar NK, Watanabe A, Biniwale RB, Kumar R, Mitsuhashi T. Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001;33:165.
- [42] Kim CH, Qi G, Dahlberg K, Li W. Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating No_x in Simulated Diesel Exhaust. *Science*, vol. 327, 2010. p.4.
- [43] Weller MT. *Inorganic Materials Chemistry*. New York: Oxford Science Publications, 1994.
- [44] Trasatti S. Surface Chemistry of Oxides and Electrocatalysis. *Croatia Chemica Acta*, vol. 63, 1990. p.313.
- [45] Laouini E, Hamdani M, Pereira MIS, Douch J, Mendonça MH, Berghoute Y, Singh RN. Preparation and electrochemical characterization of spinel type $\text{Fe-Co}_3\text{O}_4$ thin film electrodes in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:4936.
- [46] Civera A, Pavese M, Saracco G, Specchia V. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today* 2003;83:199.
- [47] Goodfellow. Goodfellow, Serving the Needs of Science and Industry Worldwide. vol. 2012, 2012.
- [48] Dicks AL. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006;156:128.
- [49] Wendt H, Linardi M, Aricó EM. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova* 2002;3:470.
- [50] Sigma-Aldrich. Triton X-100. vol. 2012, 2012.

- [51] Canadá FS-. Material Safety Data Sheet vol. 2012, 2003.
- [52] Liu E-H, Ding R, Meng X-Y, Tan S-T, Zhou J-C. Potentiodynamical deposition of nanosized manganese oxides as high capacitance electrochemical capacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2007;18:1179.
- [53] Singh R, Madhu M, Awasthi R, Sinha A. Preparation and electrochemical characterization of a new NiMoO₄; catalyst for electrochemical O₂ evolution. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2009;13:1613.
- [54] González M, Elizalde MP, Baños L, Poillerat G, Dávila MM. Surface characterization of LaNiO₃/Ni-PVC composite. *Electrochimica Acta* 1999;45:741.
- [55] Singh RN, Tiwari SK, Singh SP, Jain AN, Singh NK. Electrocatalytic activity of high specific surface area perovskite-type LaNiO₃ via sol-gel route for electrolytic oxygen evolution in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 1997;22:557.
- [56] Singh RN, Tiwari SK, Sharma T, Chartier P, Koenig JF. Investigation of Oxygen Evolution on LaNi_{1-x}M_xO₃ (M = Fe,Co,Cu; 0 < x < 0.5) Filmes of Controlled Roughness. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 1999;2:65.
- [57] Singh RN, Jain AN, Tiwari SK, Poillerat G, Chartier P. Physicochemical and Electrocatalytic Properties of LaNiO₃; Prepared by a Low-temperature Route for Anode Application in Alkaline Water Electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry* 1995;25:1133.
- [58] Ardizzone S, Trasatti S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. *Advances in Colloid and Interface Science* 1996;64:173.
- [59] Trasatti S. Oxide/Aqueous Solution Interfaces, Interplay of Surface Chemistry and Electrocatalysis. *Materials Chemistry and Physics*, 1987;16:157.
- [60] Pletcher D, Greff R, Peat R, Peter LM, Robinson J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*: Woodhead Publishing, 1985.
- [61] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*: John Wiley & Sons, 2000.
- [62] Chang R. *Química*. Portugal: McGraw-Hill, 1994.
- [63] Pletcher D, Greff R, Peat R, Peter LM, Robinson J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*: Woodhead Publishing, 1985.
- [64] Krstajic N, Trasatti S. Cathodic behaviour of RuO₂-doped Ni/Co₃O₄ electrodes in alkaline solutions: hydrogen evolution. *Journal of Applied Electrochemistry* 1998;28:1291.
- [65] Guerrini E, Piozzini M, Castelli A, Colombo A, Trasatti S. Effect of FeO_x on the electrocatalytic properties of NiCo₂O₄ for O₂ evolution from alkaline solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2008;12:363.
- [66] Popa L, Guerrini E, Trasatti S. Effect of composition on the surface and electrocatalytic properties of Ti/IrO_x + RhO_x electrodes: H₂

- evolution from acidic solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 2005;35:1213.
- [67] Soares C, Carvalho M, Melo Jorge M, Gomes A, Silva R, Rangel C, da Silva Pereira M. High surface area LaNiO_3 electrodes for oxygen electrocatalysis in alkaline media. *Journal of Applied Electrochemistry* 2012;42:325.
- [68] Cullity BD, Stock SR. *Elements of X-ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.
- [69] Uvarov V, Popov I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization* 2007;58:883.
- [70] <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf>; Unicamp, 2012 - acessado em 09/09/2012.
- [71] Davidson MW, Abramowitz M. *Optical Microscopy*. vol. 2012.
- [72] <http://www.dbio.uevora.pt/jaraujo/biocel/metecnicas.htm>; Biologia Dd. Microscopia Electrónica, Universidade de Évora acessado em 09/09/2012.
- [73] *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*. vol. 2012. Riverside: University of California Riverside.
- [74] Ferreira AAP, Yamanaka H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. *Química Nova* 2006;29:137.
- [75] Bustamante C, Keller D. *Scanning Force Microscopy in Biology*. *Physics Today*, 1995;48.
- [76] Bharat Bhushan and Jun Q. Phase contrast imaging of nanocomposites and molecularly thick lubricant films in magnetic media. *Nanotechnology* 2003;14:886.
- [77] Sing KSW. Physisorption of nitrogen by porous materials. *Journal of Porous Materials* 1995;2:5.
- [78] Pourbaix M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston, Texas, USA: National Association of corrosion engineers, 1974.
- [79] Levine S, Smith AL. Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface. *Discussions of the Faraday Society* 1971;52:290.
- [80] Da Silva LM, De Faria LA, Boodts JFC. Determination of the morphology factor of oxide layers. *Electrochimica Acta* 2001;47:395.
- [81] Spinolo G, Ardizzone S, Trasatti S. Surface characterization of Co_3O_4 electrodes prepared by the sol-gel method. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1997;423:49.
- [82] De Pauli CP, Trasatti S. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995;396:161.
- [83] Rakshit S, Gopalakrishnan PS. Oxygen Nonstoichiometry and Its Effect on the Structure of LaNiO_3 . *Journal of Solid State Chemistry* 1994;110:28.

- [84] Data J-IICfD. Powder Diffraction File Alphabetical Index. Swarthmore: PA, 1988.
- [85] García-Muñoz JL, Rodríguez-Carvajal J, Lacorre P, Torrance JB. Neutron-diffraction study of RNiO₃ (R=La,Pr,Nd,Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. *Physical Review B* 1992;46:4414.
- [86] Le NTH, Calderón-Moreno JM, Popa M, Crespo D, Van Hong L, Phuc NX. LaNiO₃ nanopowder prepared by an 'amorphous citrate' route. *Journal of the European Ceramic Society* 2006;26:403.
- [87] Li Y, Yao S, Wen W, Xue L, Yan Y. Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite LaNiO₃. *Journal of Alloys and Compounds* 2010;491:560.
- [88] Biswas M. Synthesis of single phase rhombohedral LaNiO₃ at low temperature and its characterization. *Journal of Alloys and Compounds* 2009;480:942.
- [89] Singh SP, Singh RN, Poillevarat G, Chartier P. Physicochemical and electrochemical characterization of active films of LaNiO₃ for use as anode in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995;20:203.
- [90] Quina FH. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Química Nova* 2004;27:1028.
- [91] Jordanov SH, Paunovic P, Popovski O, Dimitrov A, Slavkov D. Electrocatalysts in the last 30 years - From precious metals to cheaper but sophisticated complex systems *Bulletin of Chemists and Techologists of Macedonia*, vol. 23, 2004. p.101.
- [92] Wang X, Li W, Chen Z, Waje M, Yan Y. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2006;158:154.

Anexos

Anexo A

Tabela A1: indexação dos planos de difracção de raios-X do óxido LaNiO₃.

<i>Referência [84]</i>			<i>LaNi 6-2</i>	
2 θ	d / Å	hkl	2 θ	d / Å
23.1987	3.830960	0 1 2	23.210	3.8292
32.8178	2.726750	1 1 0	32.805	2.7279
33.2612	2.691400	1 0 4	33.195	2.2967
38.9064	2.312900	1 1 3	38.870	2.3450
40.5761	2.221490	2 0 2	40.605	2.2200
41.3140	2.183500	0 0 6	41.270	2.1858
47.4233	1.915480	0 2 4	47.320	1.9195
53.1344	1.722270	1 2 2	53.085	1.7238
53.7363	1.704390	1 1 6	53.740	1.7043
58.5872	1.574290	3 0 0	58.505	1.5764
58.8703	1.567400	2 1 4	58.715	1.5712
59.7142	1.547250	0 1 8	59.475	1.5529
68.8013	1.363380	2 2 0	68.715	1.3649
69.8355	1.345700	2 0 8	69.650	1.3489
74.1986	1.276990	0 3 6	74.200	1.2770
75.2019	1.262430	1 0 10	75.000	1.2654
78.5932	1.216230	1 3 4	78.520	1.2172
83.5292	1.156450	2 2 6	83.375	1.1582

Anexo B

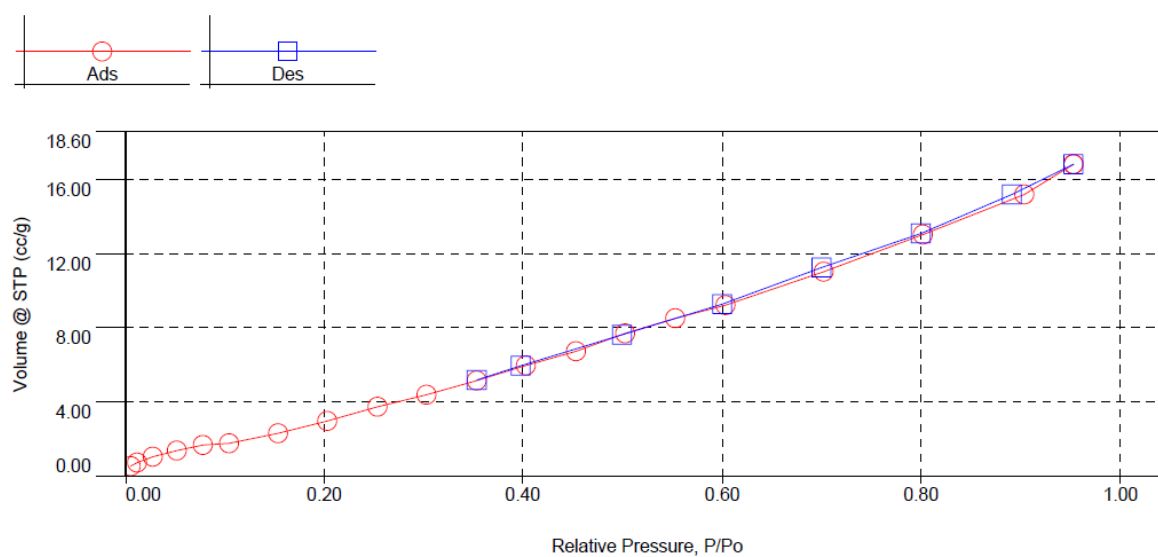


Figura B1: isotérmica de adsorção de azoto obtida para o LaNiO₃.

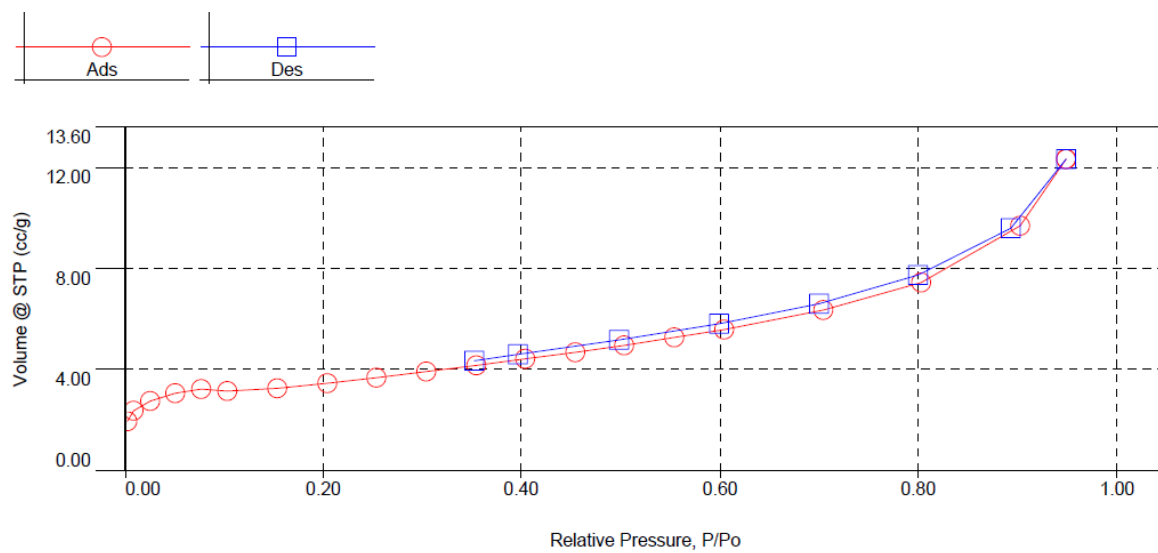


Figura B2: isotérmica de adsorção de azoto obtida para a mistura LaNiO₃ + C.

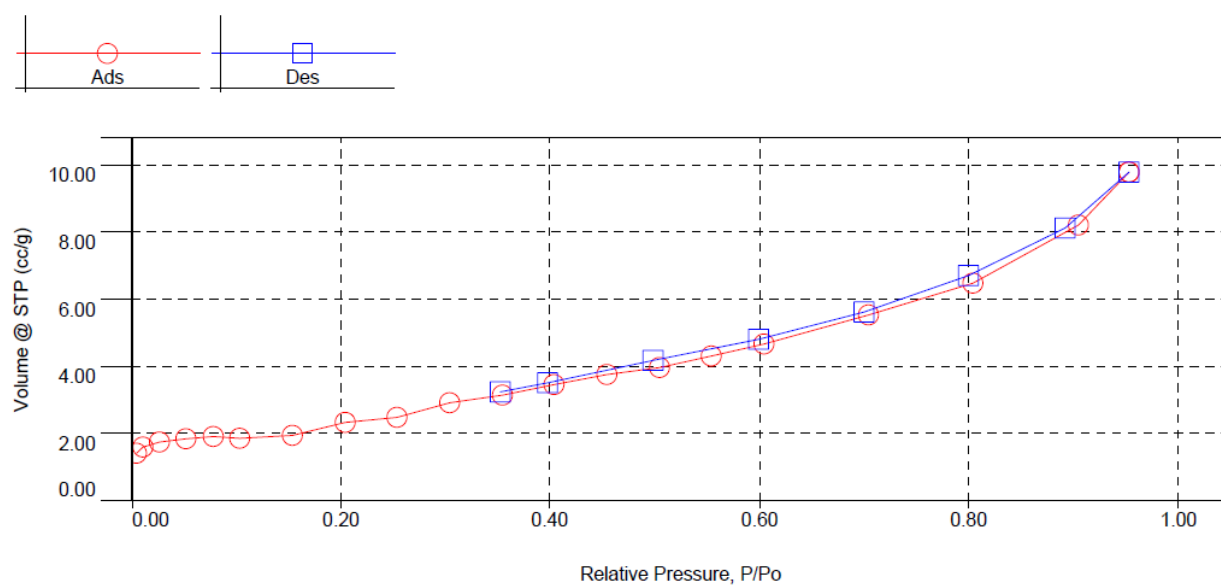


Figura B3: isotérmica de adsorção de azoto obtida para a mistura LaNiO₃ + Pt-Ru

Anexo C

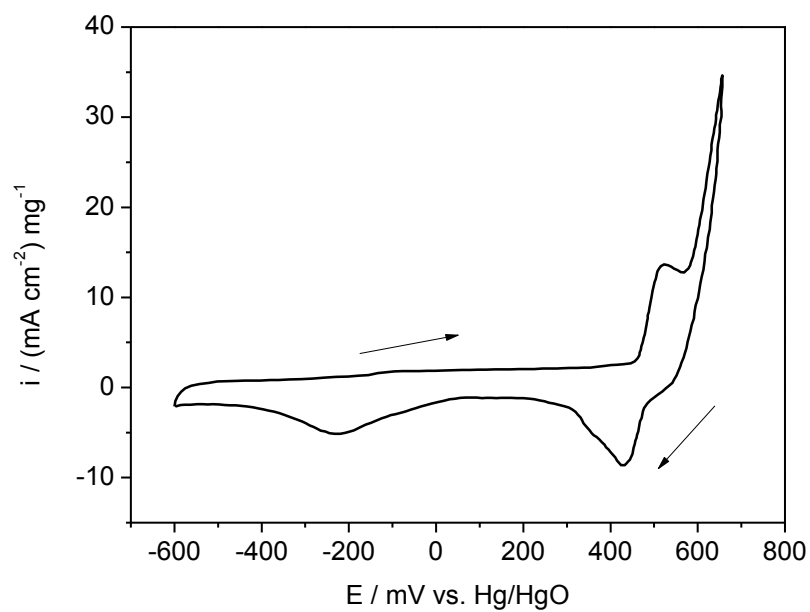


Figura C1: voltamograma cíclico obtido após estabilização do eléctrodo para os eléctrodos Ni/Pt-Ru. Realizados entre - 500 e + 700 mV; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em KOH 1M.

Anexo D

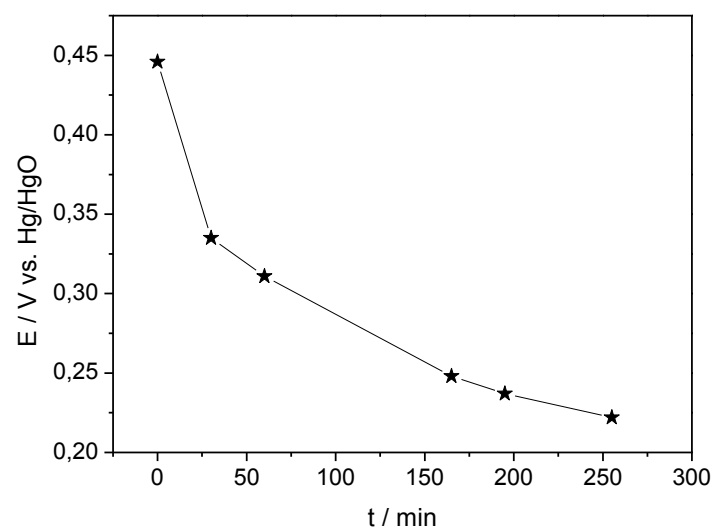


Figura D1: valor de E_{oc} medido em função do tempo para eléctrodo de papel de carbono + camada difusora.

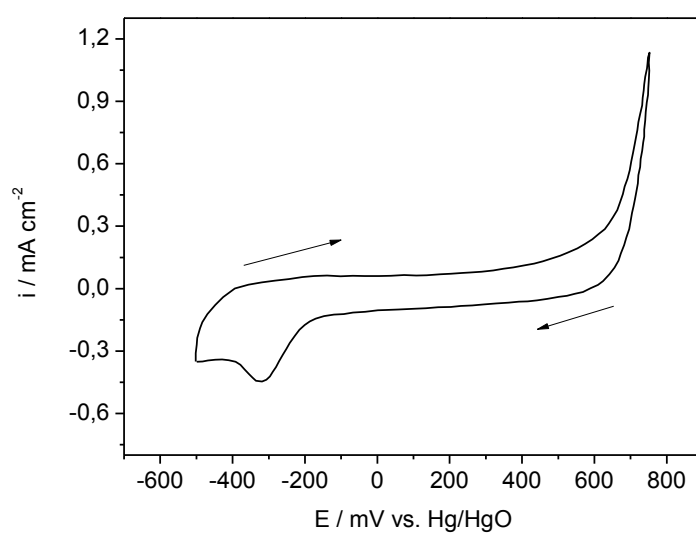


Figura D2: voltamograma cíclico para eléctrodo de papel de carbono + camada difusora realizado em KOH 1 M, entre -500 e +750 mV, com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

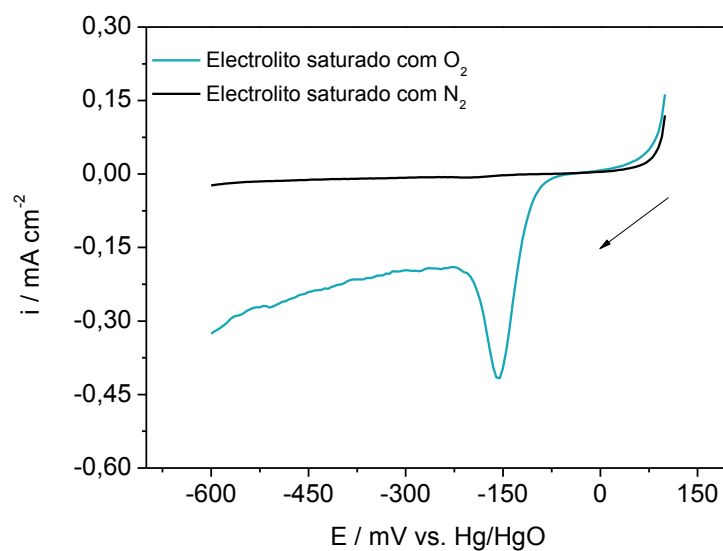


Figura D3: voltamograma linear realizando na região da ORR para um eléctrodo de papel de carbono + camada difusora.